

Practical Guide to **Polyimides**

M.J.M. Abadie and A.L. Rusanov

Practical Guide to Polyimides

Processable Aromatic Polyimides
Based on Non-traditional Raw Materials

Marc J.M. Abadie
Alexander L. Rusanov
Ludmila G. Komarova
Vanda Yu Voytekunas



Smithers Rapra Technology Limited
A wholly owned subsidiary of The Smithers Group

Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, SY4 4NR, United Kingdom
Telephone: +44 (0)1939 250383 Fax: +44 (0)1939 251118
<http://www.rapra.net>

First Published in 2007 by

Smithers Rapra Technology Limited

Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, SY4 4NR, UK

©2007, Smithers Rapra Technology Limited

All rights reserved. Except as permitted under current legislation no part of this publication may be photocopied, reproduced or distributed in any form or by any means or stored in a database or retrieval system, without the prior permission from the copyright holder.

A catalogue record for this book is available from the British Library.

Every effort has been made to contact copyright holders of any material reproduced within the text and the authors and publishers apologise if any have been overlooked.

ISBN: 978-1-84735-058-9

Typeset by Smithers Rapra Technology Limited

Cover printed by Livesey Limited, Shrewsbury, UK

Printed and bound by Smithers Rapra Technology Limited

Contents

Preface	1
1. Introduction	3
2. Chloral-Derived Monomers.....	5
3. Polyimides Based on Chloral Derivatives	15
4. TNT-Based Aromatic Diamines	31
5. Polyimides Based on TNT-Derived Diamines	45
6. Conclusion	77
Abbreviations.....	79
Index.....	81

Preface

Because of their unique and highly desirable properties, polyimides are used for many applications ranging from aerospace to microelectronics, to optics, to membranes, to composites. Currently there is tremendous activity in the realm of polyimides, and all signals indicate that this high tempo will continue unabated for some time to come. Moreover, as new and improved variants of these materials become available, new applications will emerge.

Of especially great interest are processable polyimides e.g., polymers soluble in organic solvents or demonstrating large ‘windows’ between their softening and degradation temperatures. Usually such polyimides are based on expensive and not easily available monomers such as systems containing 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropylidene groups.

Recently a large variety of inexpensive and available monomers were developed based on chloral, 1,1,1-trichloro-2,2-di-(*p*-chlorophenyl)ethane (DDT) and 2,4,6-trinitrotoluene (TNT); all of these monomers have been used for the preparation of processable polyimides.

It is interesting to note that utilisation of DDT and TNT – toxic and explosive materials – seems to be very important for environment. Part of this work was done in the frames of NATO ‘Science for Peace’ Program.

We sincerely and fervently hope this publication will be useful to anyone interested or involved in this fascinating and technologically important class of materials.

This book is the result of a strong, effective and efficient scientific collaboration developed for more than twenty years between France and Russia.

Professor Marc J.M. Abadie

Director of Laboratory of Polymer
Science & Advanced Organic Materials
LEMP/MAO – Université Montpellier 2
Montpellier, France
E-mail: abadie@univ-montp2.fr

Dr. Ludmila G. Komarova

Institute of Organo-Element Compounds RAS
Vavilov Strasse 28
119991 Moscow
Russia
E-mail: komarova@ineos.ac.ru

Professor Alexander L. Rusanov

Head of High Temperature Polymers
Russian Academy of Science – RAN
AN Nesmeyanov Institute - INEOS
Moscow, Russia
E-Mail: komarova@ineos.ac.ru

Dr. Vanda Yu Voytekunas

Laboratory of Polymer Science and
Advanced Organic Materials - LEMP/MAO
Université Montpellier 2
France
E-mail: voytekunas@univ-montp2.fr

1 Introduction

Access to raw materials for monomers and polymers is clearly important for the rapid and successful development of high molecular weight compounds. This is particularly true of speciality polymers including heat- and fire-resistant polymers, mainly polyimides, whose production has been actively pursued during the last four decades [1–10].

One raw material potentially useful for the synthesis of monomers is chloral, whose annual output in the USA in 1971 amounted to 50,000 tonnes [11–13]. Chloral is a starting material used for the manufacture of drugs, highly purified chloroform, herbicides (sodium trichloroacetate, dichloral urea) and pesticides (such as chlorophos) including dichlorodiphenyl-trichloroethane (DDT), a widely utilised insecticide [14], whose world output in 1956 amounted to 80,000 tonnes [15]. Some 4.5 million tonnes of DDT were consumed between 1942 and 1972 for pest control in agriculture [16]. The use of DDT during the long-term antimalaria campaign saved more than 1 billion people from malaria [17].

The human toxicity of DDT has been a subject of intense study during the last 20–25 years. This led the World Health Organisation to prohibit the use of DDT as an insecticide. The long-term use of DDT resulted in the development of resistance to the insecticide in many pests (over 200 species). As a result, most developed countries initiated programmes for the gradual replacement of DDT. The manufacture of DDT, and consequently that of chloral, has been in gradual decline since 1963 [12, 13, 17].

At present DDT finds limited use only in certain developing countries since other insecticides are considerably more expensive [18], although some industrial countries, too, reportedly use it for the control of synanthropous insects [18, 19]. The existing manufacturing capacity for DDT and chloral remains quite high and so a search for alternative uses of these chemicals is worthwhile. One approach is to use these substances as starting materials for the manufacture of polymers with desired properties.

Another raw material potentially useful for the synthesis of condensation monomers is 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) a well-known military explosive [20, 21]. Presently in a number of countries a large amount of ammunition liable to liquidation has been accumulated. Its major explosive component is TNT, and thus its utilisation has become a basic challenge [20, 21].

This book reviews some of the results of investigations of chemical conversions of chloral and TNT to new aromatic di(poly)amines and aromatic tetracarboxylic acid dianhydrides useful for the preparation of new polyimides combining good thermal, mechanical and electrical properties with improved processability.

References

1. F.I. Luknitskii, *Chemical Reviews*, 1975, 75, 3, 259.
2. *Commercial Chloroorganic Products*, Ed., L.A. Oshin, Khimiya, Moscow, Russia, 1978.

3. N.N. Mel'nikov, V.A. Nabokov and E.A. Pokrovskii, *DDT: Properties and Use*, GNTIKhL, Moscow, Russia, 1954.
4. P. Karrer, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, Georg Thieme, Stuttgart, Germany, 1959.
5. N.N. Mel'nikov, A.I. Volkov and O.A. Korotkova, *Pesticides and Environment*, Khimiya, Moscow, Russia, 1977.
6. S. Poller, *Chemie auf dem Weg ins dritte Jahrtausend*, Leipzig, Germany, 1979.
7. N.N. Mel'nikov, *Zhurnal Vsesoyuznogo Khimicheskogo Obshchestva*, 1988, **33**, 6, 602.
8. M. Fisher in *Recent Advances in the Chemistry of Insect Control*, Ed., N.F. Janes, Royal Society of Chemistry, London, UK, 1985, p.53.
9. V.A. Tartakovskiy, S.A. Shevelev, M.D. Dutoy, A.Kh. Shakhnes, A.L. Rusanov, L.G. Komarova and A.M. Andrievskiy, *Conversion*, 1994, **11**, 7.
10. V.A. Tartakovskiy, S.A. Shevelev, M.D. Dutoy, A.Kh. Shakhnes, A.L. Rusanov, L.G. Komarova and M. Andrievskiy in *NATO Advanced Research Workshop on Conversion Concepts for Commercial Applications and Disposal Technologies of Energetic Systems*, Ed., H. Krause, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, NATO ASI Series, Volume 14, 1997, p.137.
11. M.R. Mc-Laury, A.D. Chen, A.M. Colley, A. Saracino and A.M. Toothaker, *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition*, 1980, **18**, 8, 2501.
12. W.K.S. Cleveland, J.L. Webb and C.M. Orlando, inventors, General Electric Company, assignee; US 4117018, 1978.
13. P.L. Kinson and C. B. Quinn, General Electric Company, assignee; US 4073814, 1978.
14. H.L. Haller, P.D. Bartlett, N.L. Drake, M.S. Newman, S.J. Cristol, C.M. Eaker, R.A. Hayes, G.W. Kilmer, B. Magerlein, GP. Mueller, A. Schneider and W. Wheatley, *Journal of the American Chemical Society*, 1945, **67**, 9, 1591.
15. O. Grummit, A. Buck and J. Steans, *Journal of the American Chemical Society*, 1945, **67**, 1, 155.
16. S. Kirkwood and P.H. Philipps, *Journal of the American Chemical Society*, 1947, **69**, 4, 934.
17. G.S. Mironov, V.A. Ustinov and M.I. Farberov, *Zhurnal Organicheskoi Khimii*, 1972, **8**, 7, 1509.
18. J. Forrest, O. Stephenson and W.A. Waters, *Journal of the Chemical Society*, 1946, **55**, 333.
19. O.G. Backeberg and J.L.C. Marais, *Journal of the Chemical Society*, 1945, **54**, 803.
20. V.V. Voronenkov and E.A. Lazurin, *Zhurnal Organicheskoi Khimii*, 1971, **7**, 8, 1764.

2 Chloral-Derived Monomers

Most of the syntheses for condensation monomers using chloral employ well-known reactions between chloral and aromatic hydrocarbons, alkylaromatic hydrocarbons or substituted aromatic hydrocarbons [1, 2]. These are then followed by subsequent transformations of the diaryltrichloroethanes thus obtained.

Chloral condensations with aromatic hydrocarbons (and related derivatives) give rise to diaryltrichloroethane compounds, and are brought about in the presence of acid catalysts, proceeding with the formation of carbinol intermediates (**Scheme 2.1**). Commonly used catalysts include concentrated H_2SO_4 and its monohydrate, HCl , HF , P_2O_5 , Lewis acids and a series of other acid agents [1, 2].

Of numerous chloral condensations with aromatic hydrocarbons the most interesting for the synthesis of condensation monomers are the reactions with benzene [3], toluene [4], acenaphthene [5], phenol [6], anisol [7], acetanilide [8] and halobenzenes like chlorobenzene [9] and fluorobenzene [10]. In general terms, these reactions proceed according to **Scheme 2.2** and give the desired 1,1,1-trichloro-2,2-diarylethanes in high yields. Substituted benzenes show different reactivities which are primarily determined by orientation effects of the substituents [11].

Subsequent transformations of the 1,1,1-trichlorodiarylethanes into desired systems include:

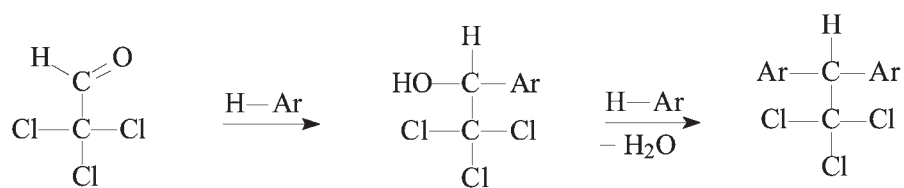
- (1) transformation of the central 1,1,1-trichloroethane group,
- (2) hydrogen substitution in the aromatic nuclei of the diaryltrichloroethane moiety, and
- (3) transformation of functional groups introduced into the aromatic nuclei of the diaryltrichloroethane portion of the molecule.

The central trichloroethane group may be transformed into 1,1-dichloroethylene and carbonyl groups:

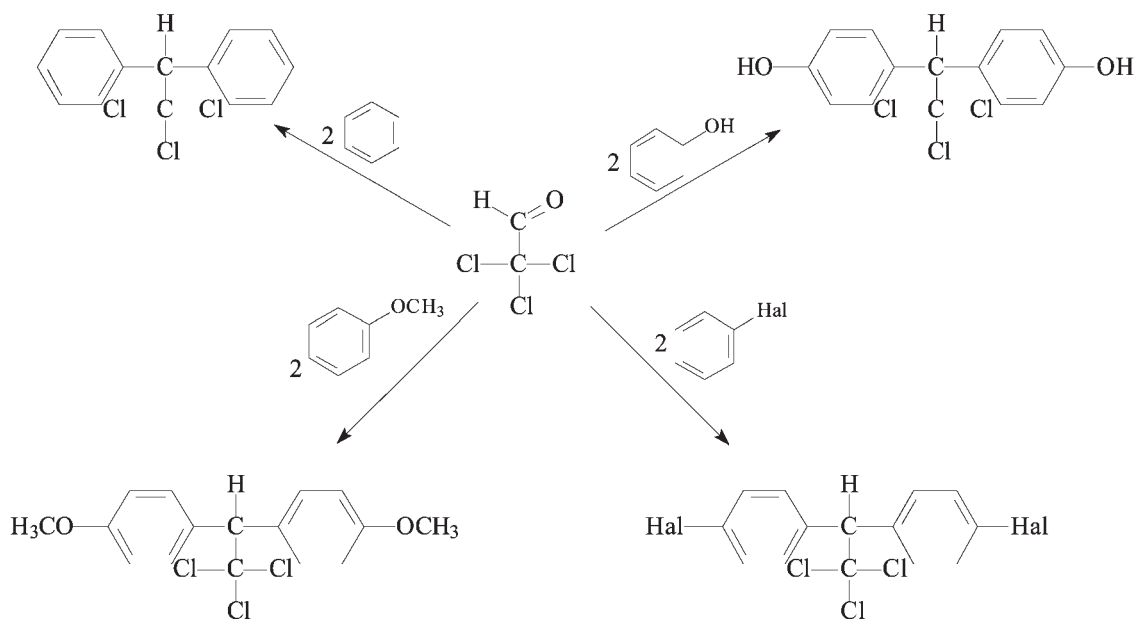


Of the numerous reactions the most thoroughly studied is dehydrochlorination [12] (**Scheme 2.3**). Common dehydrochlorinating agents include alcoholic alkali [4], liquid ammonia [13], methylamine [13], LiCl in dimethylformamide (DMF) [14], MOH or M_2CO_3 ($\text{M} = \text{K}$ or Na) in DMF [15] and tertiary and heterocyclic amines [16]. Moreover, some diaryltrichloroethanes, such as dichlordiphenyltrichloroethane (DDT), may undergo thermal dehydrochlorination near 170–200 °C.

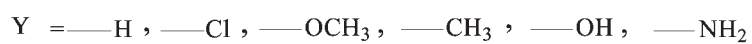
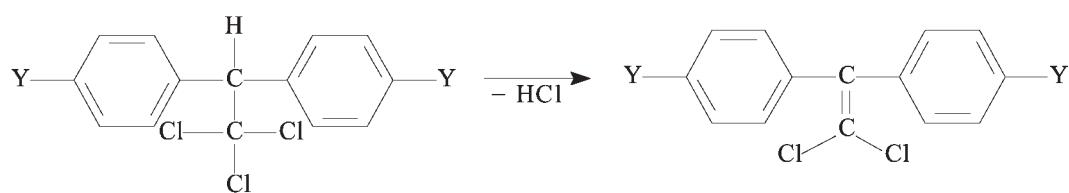
A widely known reaction involving 1,1-dichloroethylene groups is their oxidation into carbonyls [17, 18] (**Scheme 2.4**). The most common oxidants are CrO_3 , AcOH , HNO_3 , AcOH and $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{AcOH}$.



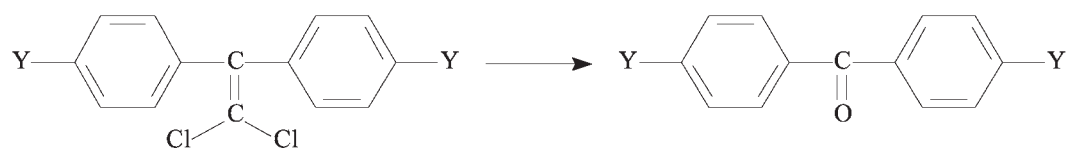
Scheme 2.1



Scheme 2.2



Scheme 2.3

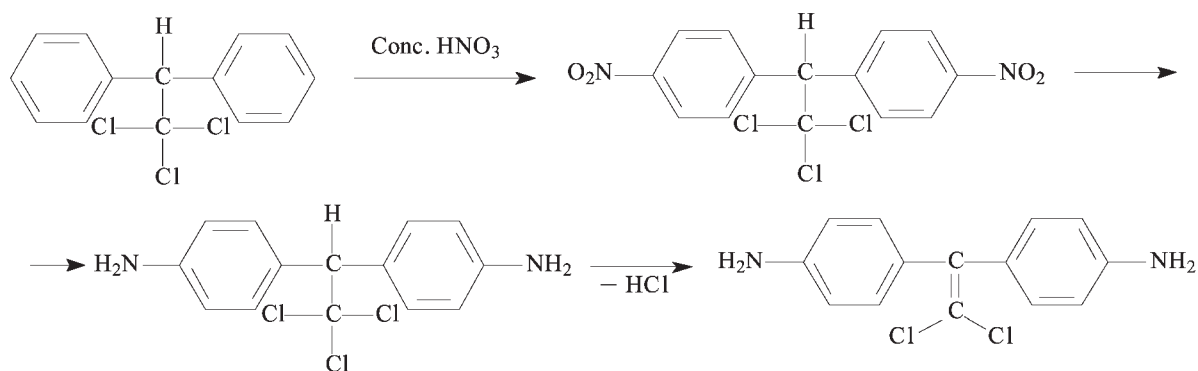


Scheme 2.4

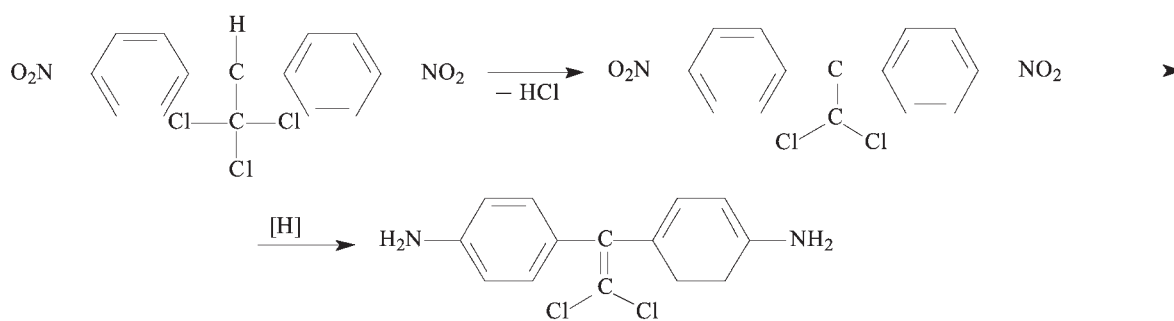
Of the aromatic substitution reactions, the most widely employed is nitration [19–22].

The reactions mentioned previously have been used for the preparation of different diamines and tetramines useful for polyimide synthesis.

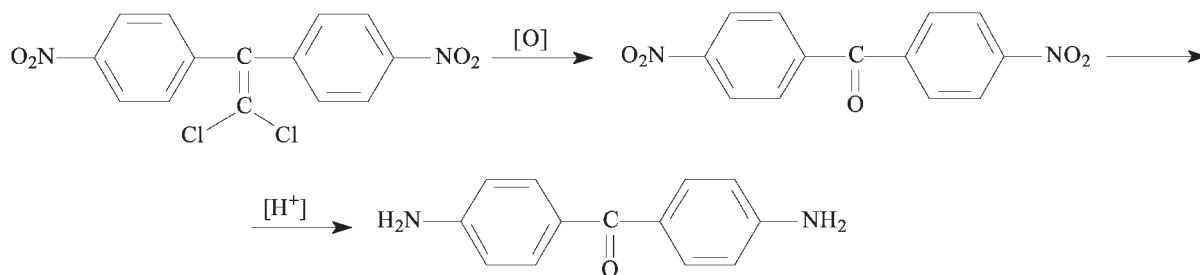
Nitration of 1,1,1-trichloro-2,2-diphenylethane [19] followed by reduction of the 1,1,1-trichloro-2,2-di-(*p*-nitrophenyl)-ethane thus formed [19] leads to the formation of 1,1,1-trichloro-2,2-di-(*p*-aminophenyl)-ethane, which can be dehydrochlorinated with the formation of 1,1,1-trichloro-2,2-di-(*p*-nitrophenyl)-ethylene [20] (Scheme 2.5). The same diamine can be prepared using dehydrohalogenation of 1,1,1-trichloro-2,2-di-(*p*-nitrophenyl)-ethane followed by hydrogenation of the 1,1,1-trichloro-2,2-di-(*p*-nitrophenyl)-ethylene thus formed [19] (Scheme 2.6). Oxidation of 1,1,1-trichloro-2,2-di-(*p*-nitrophenyl)-ethylene leads to the formation of 4,4'-dinitrobenzophenone [19], which can be reduced to 4,4'-diaminobenzophenone [19] (Scheme 2.7).



Scheme 2.5



Scheme 2.6



Scheme 2.7

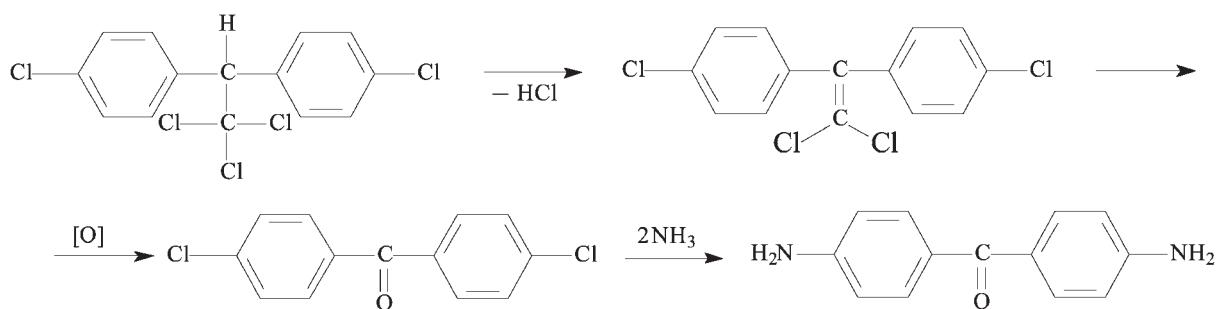
Several aromatic diamines were prepared using DDT as starting compound. 4,4'-Diaminobenzophenone was prepared using a three-stage process, including dehydrochlorination of DDT, oxidation of the 1,1-dichloro-2,2-di-(4-chlorophenyl)-ethylene thus formed and amination of 4,4'-dichlorobenzophenone [20, 23] (**Scheme 2.8**).

Nitration of DDT and its dehydrochlorination product 1,1-dichloro-2,2-di-(4-chlorophenyl)-ethylene led to the formation of bis(3-nitro-4-chlorophenylene) compounds containing 1,1,1-trichloroethane and carbonyl bridging groups [19, 20]. These compounds were converted to the corresponding bis(3-amino-4-chlorophenylenes) 1,1-dichloro-bis-(3-amino-4-chlorophenyl)-ethylene and 3,3'-diamino-4,4'-dichlorobenzophenone in accordance with **Scheme 2.9** [5, 22, 24].

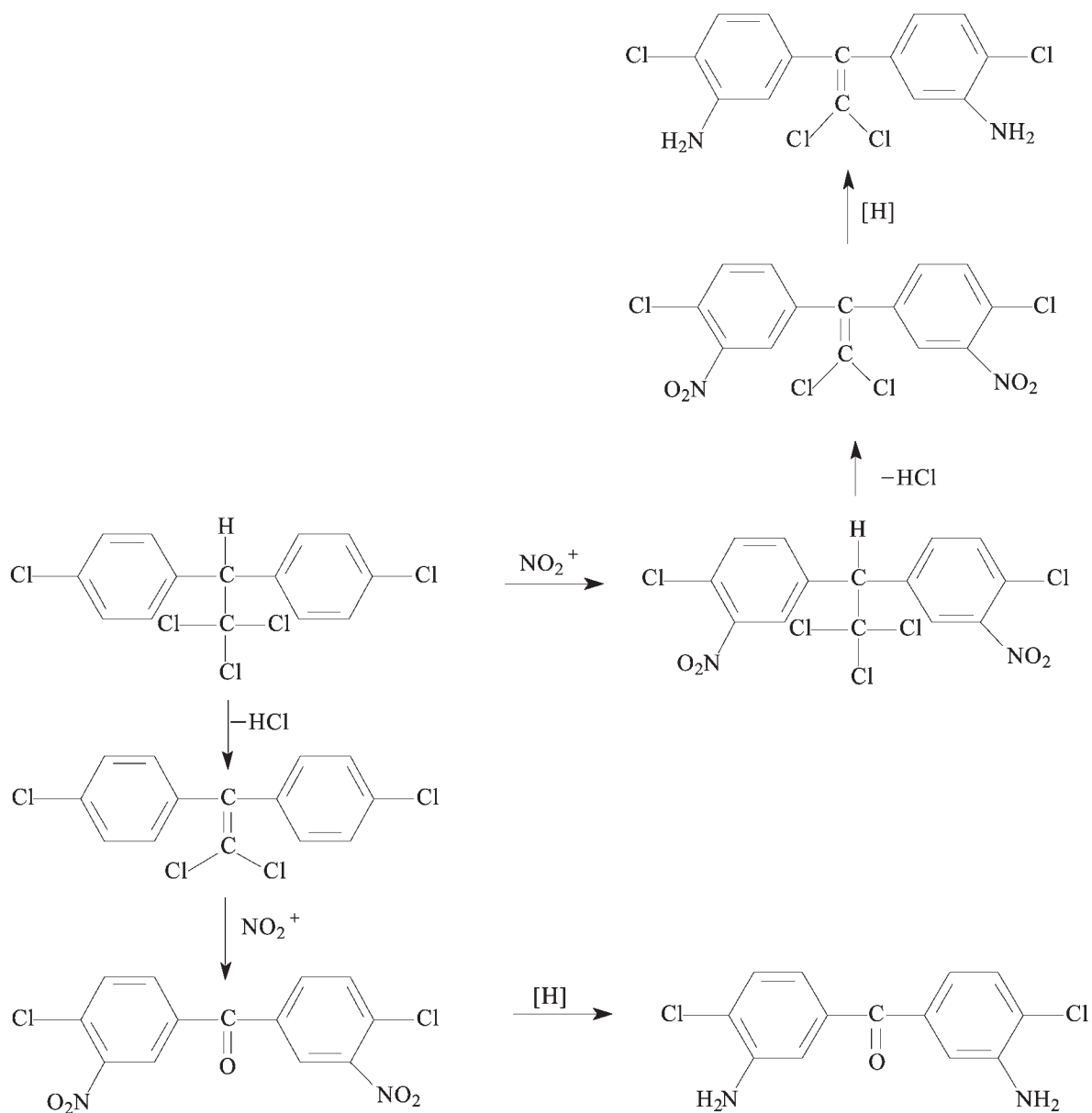
3,3'-Dinitro-4,4'-dichlorobenzophenone was used for the preparation of 3,3'-dinitro-4,4'-bis(dimethylamino)benzophenone. The latter was reduced using catalytic Pd/C and Pd/Al₂O₃ to give 3,3'-diamino-4,4'-dimethylaminobenzophenone [25] (**Scheme 2.10**).

Tetranuclear aromatic diamines were prepared on the basis of bis-phenols derived from 1,1,1-trichloro-2,2-di-(*p*-methoxyphenyl)-ethane under the action of pyridine hydrochloride [26, 27]. Interaction of the bis-phenols with two-fold molar amounts of *p*-nitrochlorobenzene led to the formation of 4,4'-bis(*p*-nitrophenoxy)-arylenes, which were reduced to the corresponding 4,4'-bis(*p*-aminophenoxy)-arylenes [28] (**Scheme 2.11**). Similar compounds containing two additional amino groups were prepared by the interaction of 3,3'-dinitro-4,4'-dichlorobenzophenone with two-fold molar amounts of potassium *p*-nitrophenolate [29] followed by reduction of the tetranitro compounds thus formed [29] (**Scheme 2.12**).

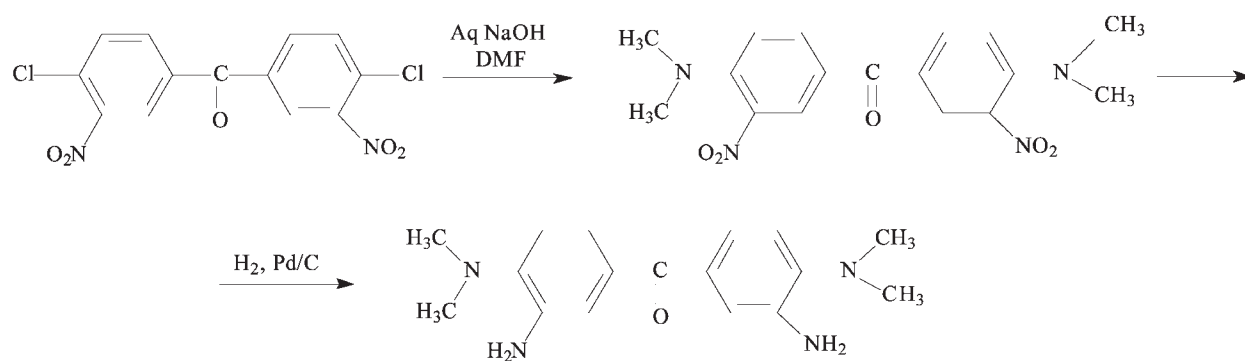
Along with new aromatic diamines and tetramines based on chloral and its derivatives, new aromatic tetracarboxylic acid dianhydrides were developed. These products were prepared by the interaction of bis-phenols – chloral derivatives – with two-fold molar amounts of nitrophthalimides followed by transformation of bis-phthalimides, containing two ether bonds, into the corresponding aromatic tetracarboxylic acid dianhydrides [30] (**Scheme 2.13**).



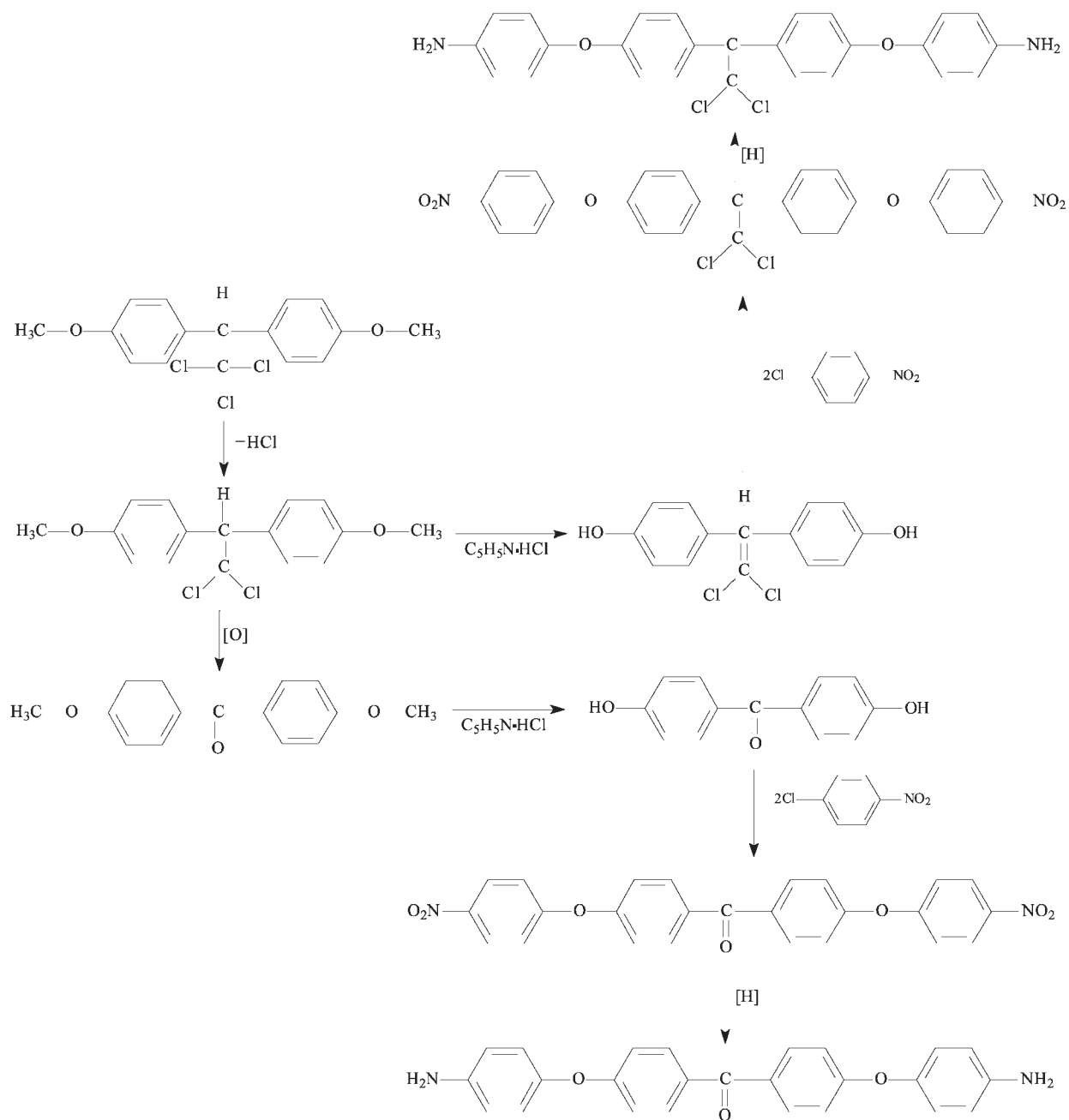
Scheme 2.8



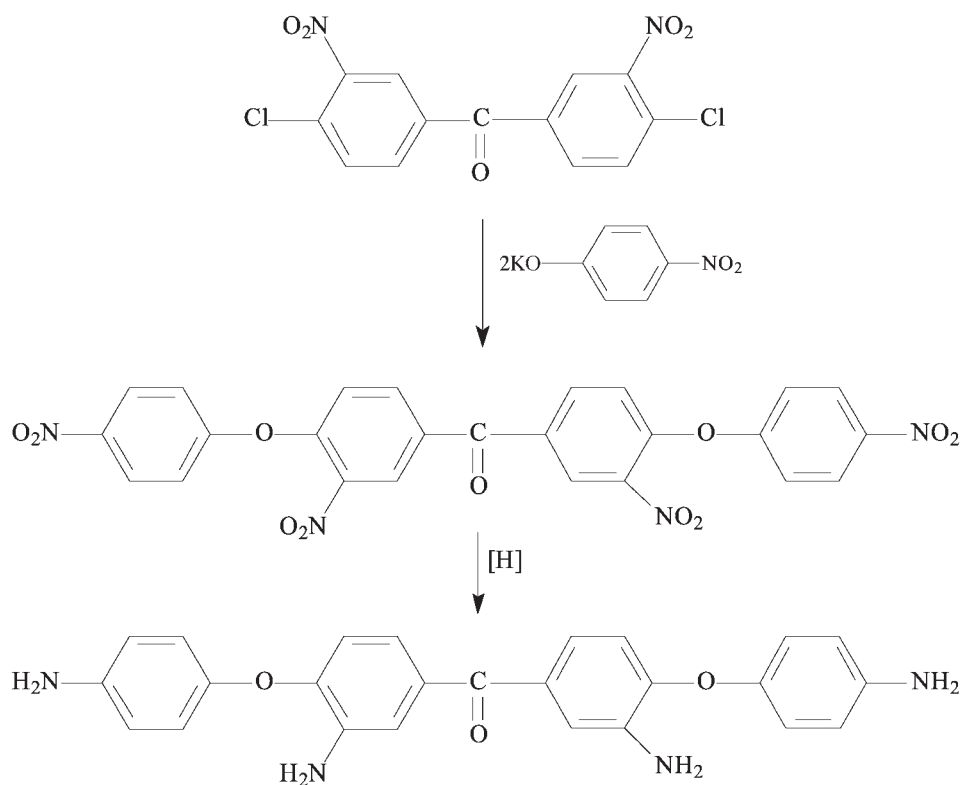
Scheme 2.9



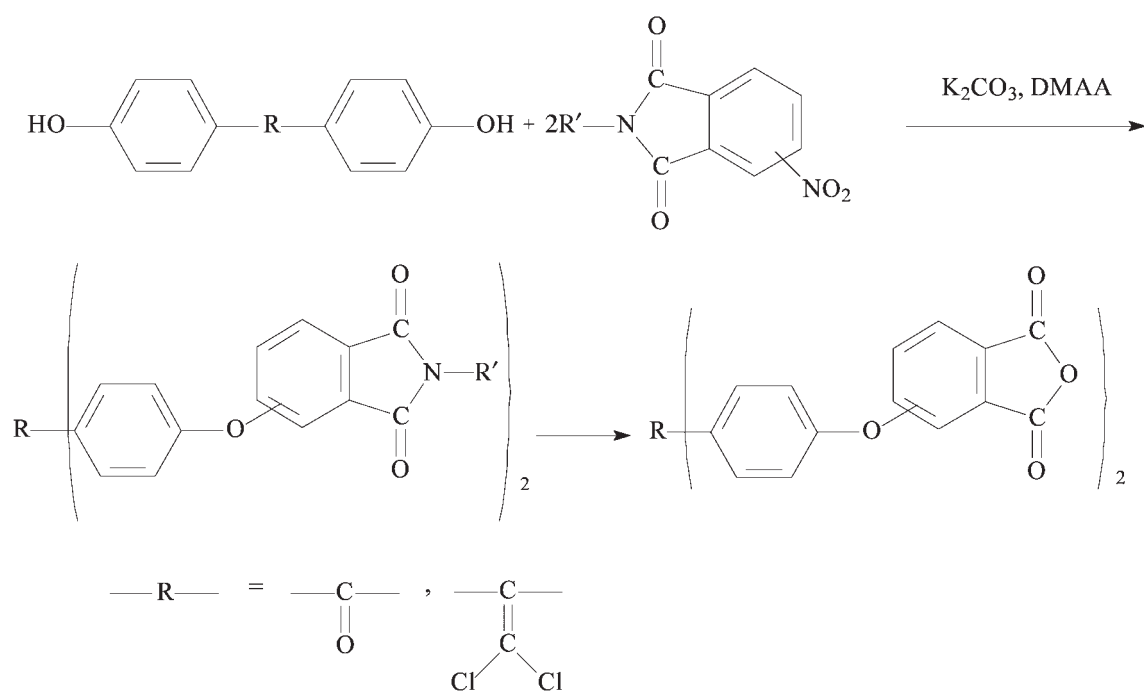
Scheme 2.10



Scheme 2.11



Scheme 2.12



Scheme 2.13

References

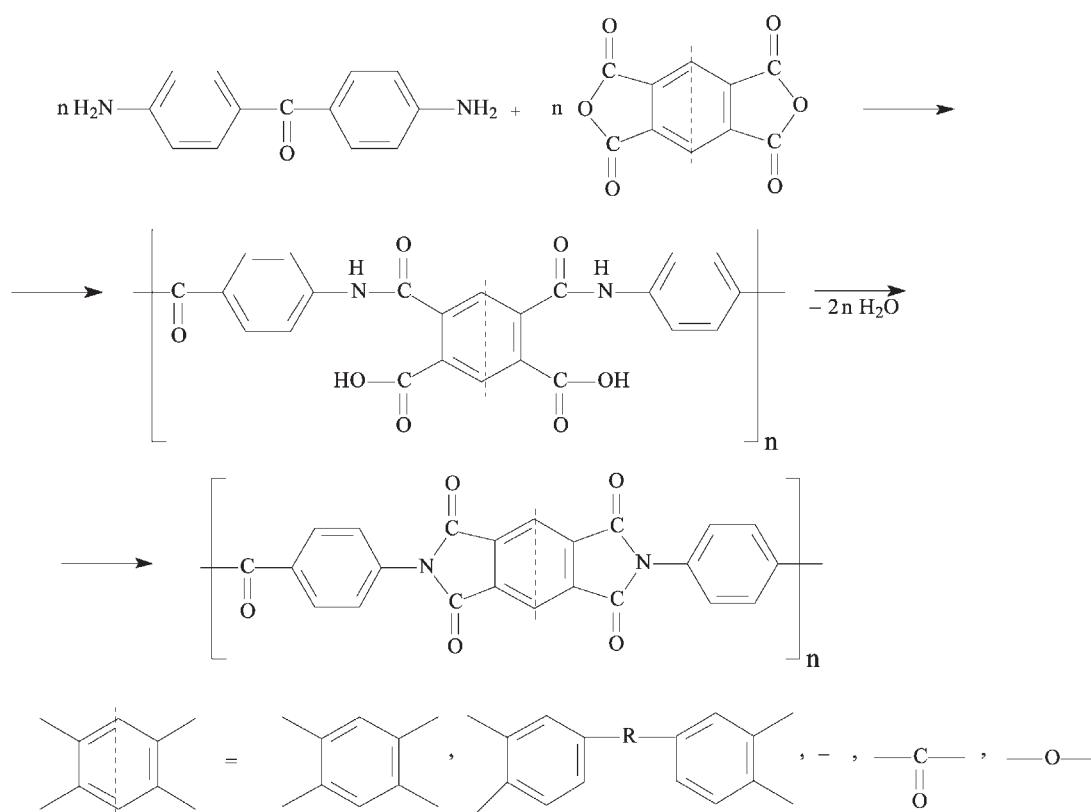
1. F.I. Luknitskii, *Chemical Reviews*, 1975, 75, 3, 259.
2. Y.B. De Almeida, L.C. Marques, L. Carara and M. Abadie, *European Polymer Journal*, 1996, 32, 12, 1355.
3. A. Baeyer, *Chemische Berichte*, 1872, 5, 2, 1094.
4. O. Fischer, *Chemische Berichte*, 1874, 7, 2, 1191.
5. V. Korshak, A.L. Rusanov, A.M. Berlin, E.G. Bulycheva, M.O. Shalikiani, G.S. Mironov, Yu.A. Moskvichev, G.N. Timoshenko and V.I. Titov, *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 1988, 299, 131.
6. E. Ter Meer, *Chemische Berichte*, 1874, 7, 2, 1200.
7. E. Jäger, *Chemische Berichte*, 1874, 7, 2, 1197.
8. E. Graef and A. Burger, *Journal of the American Chemical Society*, 1946, 68, 11, 2400.
9. O. Zeidler, *Chemische Berichte*, 1874, 7, 2, 1180.
10. H.L. Bradlow and C.A. VanderWerf, *Journal of the American Chemistry Society*, 1947, 69, 3, 662.
11. M. Yasue and Y. Takai, *Yakugaku Zasshi*, 1957, 77, 829.
12. M. Trojna and J. Hubacek, *Chemicke Listy*, 1957, 51, 752.
13. M.R. McLaury, A.D. Chan, A.M. Colley, A. Saracino and A.M. Toothaker, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 1980, 18, 8, 2501.
1. W.K.S. Cleveland, J.L. Webb and C.M. Orlando, inventors, General Electric Company, assignee; US 4117018, 1978.
2. P.L. Kinson and C. B. Quinn, General Electric Company, assignee; US 4073814, 1978.
14. N.N. Mel'nikov, V.A. Nabokov and E.A. Pokrovskii, *DDT: Properties and Use*, GNTIKhL, Moscow, Russia, 1954.
15. P. Haller, N. Bartlett, M. Drake, S. Newman, C. Cristol, R. Eaker, G. Hayes, B. Kilmer, G. Mageerlein, A. Mueller, W. Schneider and Wheatby, *Journal of the American Chemical Society*, 1945, 67, 9, 1591.
16. O. Grummit, A. Buck and A. Jenkins, *Journal of the American Chemical Society*, 1945, 67, 1, 155.
17. S. Kirkwood and P.H. Phillips, *Journal of the American Chemical Society*, 1947, 69, 4, 934.
18. G.S Mironov, V.A. Ustinov and M.I. Farberov, *Zhurnal Organicheskoi Khimii*, 1972, 8, 1509.
19. J. Forrest, O. Stephenson and W.A. Waters, *Journal of the Chemical Society*, 1946, 55, 333.

20. O.G. Backeberg and J.L.C. Marais, *Journal of the Chemical Society*, 1945, **54**, 803.
21. V. Voronenkov and E.A. Lazurin, *Zhurnal Organicheskoi Khimii*, 1971, **7**, 1764.
22. P.J. Montagne, *Chemische Berichte*, 1915, **48**, 1, 1027.
23. A.L. Rusanov, E.G. Bulcheva, G.V. Kazakova, V.V. Kopeykin, V.V. Kazin and S.G. Sibrikov, *Polyimides and Other High-Temperature Polymers*, Eds., M.J.M. Abadie and B. Sillion, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 1991, p.71.
24. T. Lesiak and J. Nowakowski, inventors; Uniwersytet Mikolaja Kopernika, assignee; PL 219,827, 1981.
25. V.T. Dorofeev, A.A. Matnishyan, M.G. Mordzon and S.G. Grigoryan, *Reagents and Chemicals of High Purity*, NIITEKhim, Moscow, Russia, 1980, p.6.
26. V.V. Korshak, A.L. Rusanov, Y.N. Margalitadze and N.Z. Makharashvili, *Vysokomolekulyarnye Soyedin B*, 1988, **30**, 188.
27. V.V. Korshak, A.L. Rusanov, Z.B. Shifrina, Y.N. Margalitadze, S.K. Fidler, B.R. Livshits and T.V. Lekae, *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 1986, **289**, 367.
28. Z. Jedlinski, U. Gaik and B. Kowalski, inventors; Polska Akademia Nauk, Zaklad Polimerow, assignee; PL 131,685B1, 1984.

3 Polyimides Based on Chloral Derivatives

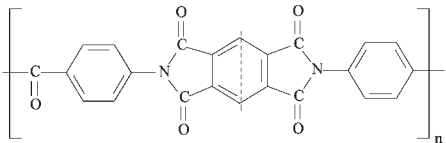
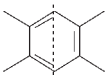
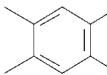
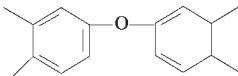
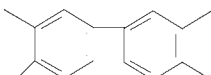
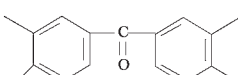
Considerable research effort has been devoted in recent years to the use of chloral derivatives for the synthesis of linear heterocyclic polymers. Of these, the most common are aromatic polyimides [1–12]. Many of these polymers have been synthesised from compounds like 4,4'-diaminobenzophenone, and other diamines, which, as demonstrated in the previous chapter, can be obtained from chloral. Polyimides prepared from these diamines were largely synthesised by the conventional two-step procedure [11, 12] involving mild reaction of the diamines with the bis(phthalic)anhydrides, isolation of poly(*o*-carboxy)amide (PCA) prepolymers, and then processing into products followed by thermal or chemical imidisation [13–16] (**Scheme 3.1**). Some properties of polyimides prepared from 4,4'-diaminobenzophenone are provided in **Table 3.1**.

As can be seen from **Table 3.1**, polyimides based on 4,4'-diaminobenzophenone and common dianhydrides of tetracarboxylic acids (those of pyromellitic, diphenyloxide-3,3',4,4'-tetracarboxylic and benzophenone-3,3',4,4'-tetracarboxylic acids) possess good thermal properties. However, when in their cyclised forms they are practically insoluble in organic solvents, which restricts the possibility of their investigation, processing and use.



Scheme 3.1

Table 3.1. Some properties of polyimides of the general formula:

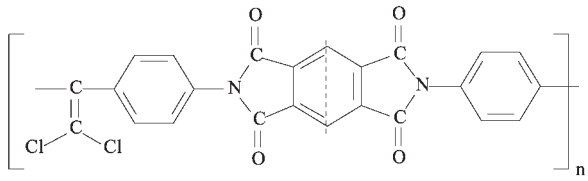
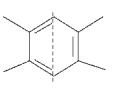
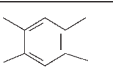
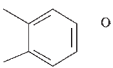
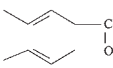
				
	$T_{\text{soft}}, ^\circ\text{C}$	$T_{10\%}, ^\circ\text{C}$	Film properties at 25 °C	
			$\sigma, \text{kg/cm}^2$	$\varepsilon, \%$
	—	520	1250	20
	290	480	1410	16
	307	490	1240	6
	290	460	1500	14

To improve the solubility of polyimides, Korshak and co-workers used 1,1-dichloro-2,2-bis(4-aminophenyl)-ethylene as the starting nucleophile [17] (Scheme 3.2). The resulting polymers turned out to be of relatively high molecular weight ($\eta_{\text{red}} = 1.2\text{--}1.4 \text{ dl/g}$), heat resistant ($T_{\text{soft}} > 270 ^\circ\text{C}$) and fire resistant (oxygen index (OI) = 36–39) (Table 3.2). Polypyromellitimide was soluble in H_2SO_4 only, but polyimides based on the dianhydrides of benzophenone-3,3',4,4'-tetracarboxylic acid and diphenyloxide-3,3',4,4'-tetracarboxylic acid were also soluble in *m*-cresol and a trichloroethane (TCE)/phenol (3:1) mixture. Diphenyloxide-3,3',4,4'-tetracarboxylic acid was soluble even in *N*-methyl-2-pyrrolidone (NMP) (Scheme 3.2).

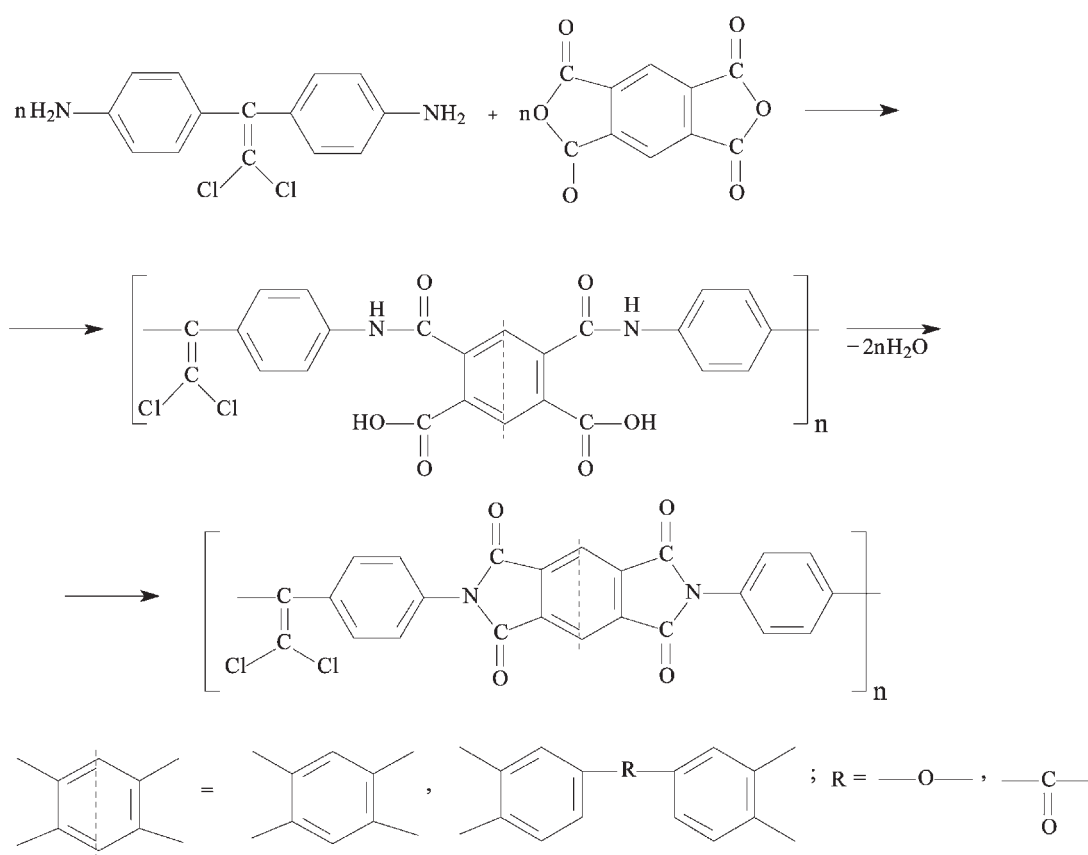
A significant gain in polymer solubility was attained by employing diamines containing chlorine atoms in the *o*-positions with respect to the amino groups. These were 3,3'-diamino-4,4'-dichlorobenzophenone and 1,1-dichloro-2,2-di(3-amino-4-aminophenyl)-ethylene [18–20] (Scheme 3.3).

The synthesis of the poly-(*o*-chlorophenyl)-imides was accomplished in two steps involving low-temperature reaction between the diamines and bis(phthalic anhydrides) in NMP followed by catalytic imidisation of the PCA directly in the reaction solutions using the catalytic complex pyridine:acetic anhydride. The synthesis of polyimides from 1,1-dichloro-2,2-di-(3-amino-4-aminophenyl)-ethylene proceeded homogeneously throughout the course of the reaction, as did reactions of 3,3'-diamino-4,4'-dichlorobenzophenone with the dianhydride of diphenyloxide-3,3',4,4'-tetracarboxylic acid. As to reactions of 3,3'-diamino-4,4'-dichlorobenzophenone with the dianhydrides of pyromellitic and diphenylsulfone-3,3',4,4'-tetracarboxylic acids, these were homogeneous at the PCA formation step but heterogeneous at the polyimide formation step. Some properties of these polyimides are given in Tables 3.3 and 3.4.

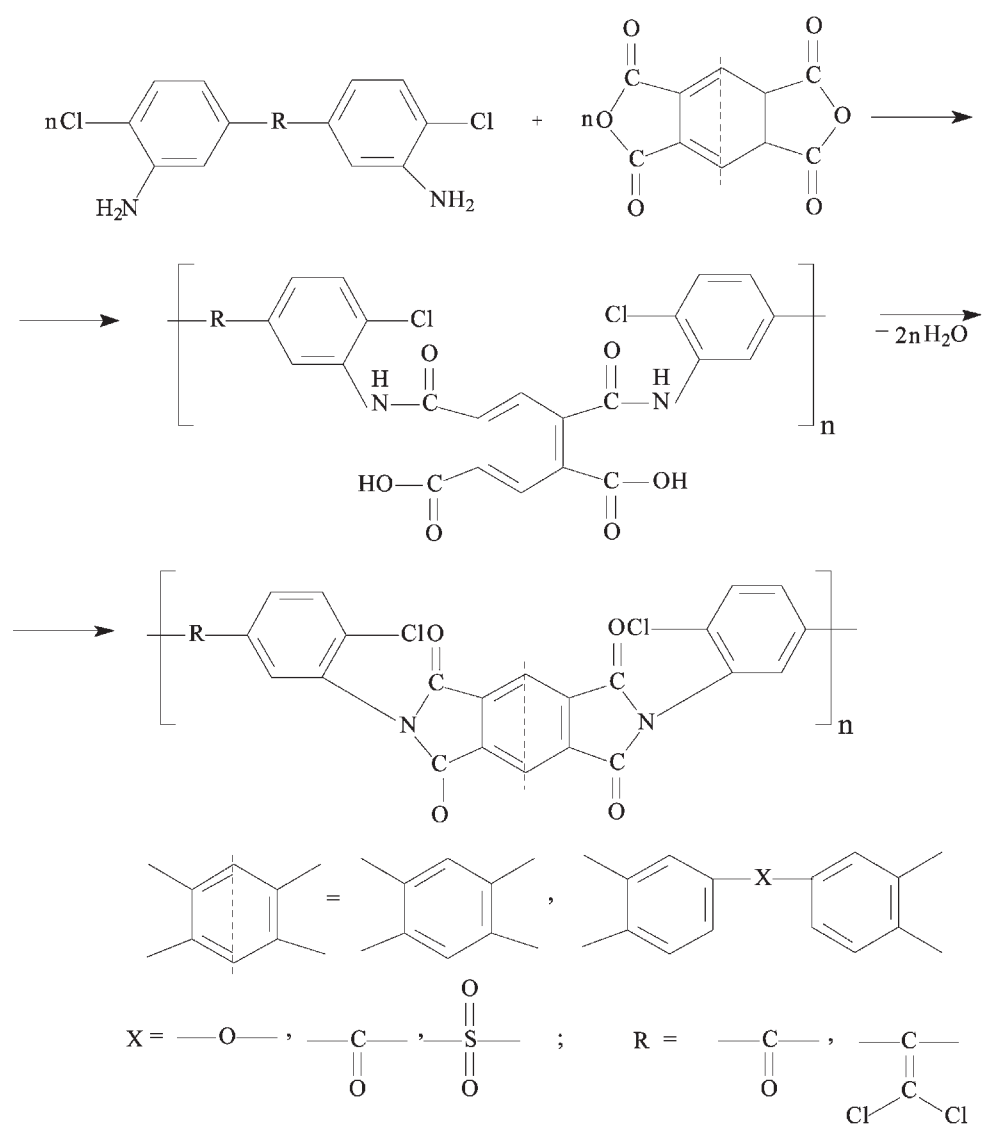
Table 3.2. Properties of polyimides of the general formula

							
	η_{red} (H ₂ SO ₄ , 25 °C), cm ³ /g	T_g , °C	$T_{10\%}$, °C	Solubility			LOI
				NMP	MC	TCE/ phenol (3:1)	
	130	—	360	—	—	—	39
	120	280	400	+	+	+	36
	140	270	390	—	+	+	38

NMP: N-methyl-2-pyrrolidone; MC: m-cresol; TCE: trichloroethane; LOI: Limiting oxygen index.

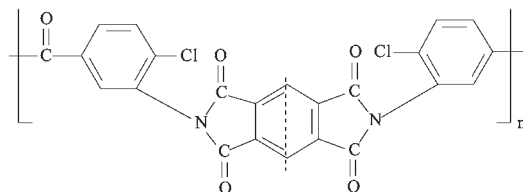


Scheme 3.2



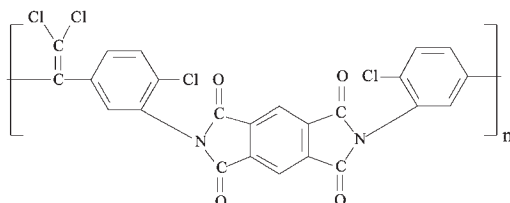
Scheme 3.3

Table 3.3. Some properties of polyimides of the general formula:



	η_{red} (NMP, 25 °C), dl/g	T_g , °C	$T_{10\%}$, °C	Solubility			LOI
				NMP	MC	CHCl ₃	
	0.25	—	450	+	—	—	512
	0.19	240	520	+	+	+	465
	0.28	245	520	+	+	—	47.4

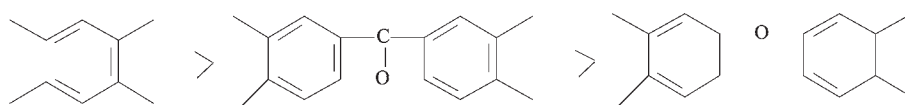
Table 3.4. Some properties of polyimides of the general formula:



	η_{red} (NMP, 25 °C), dl/g	T_g , °C	$T_{10\%}$, °C	Solubility			LOI
				NMP	MC	CHCl ₃	
	0.28	310	400	+	+	+	62.5
	0.20	225	450	+	+	+	55.4
	0.31	232	440	+	+	+	53.2

The primary thermal characteristics of the polyimides were determined by dynamic thermogravimetric analysis (TGA) as well as thermomechanically. Although the data for dynamic TGA should be treated with some reservation, one can conclude the following:

- For thermal stability polypyromellitimides are somewhat inferior to polyimides based on the anhydrides of other aromatic tetracarboxylic acids. This is apparently due to the higher chlorine content per unit polymer weight in the former.
- The thermal stability of polyimides prepared from 1,1-dichloro-bis(3-amino-4-chlorophenyl)-ethylene is lower than that of polyimides prepared with other 3,3'-diamino-4,4'-dichloroarylenes, in particular 3,3'-diamino-4,4'-dichlorobenzophenone. This suggests a negative effect of 1,1-dichloroethylene groups on thermal stability in these polymers. Based on softening temperatures, the heat resistance of polyimides with different dianhydride residues decreases in the series:



The effect of aromatic diamine residues on the heat resistance of polyimides is less clear cut. It was only by comparing thermomechanical curves of polypyromellitimides obtained from 3,3-diamino-4,4'-dichlorodiphenylmethane, and 1,1-dichloro-2,2-di(3-amino-4-chlorophenyl)-ethylene that the system containing the 1,1-dichloroethylene group was found to be less heat resistant. With polyimides prepared from other dianhydrides this rule holds true as well but is less distinct.

The investigation of the fire resistance of these polyimides demonstrated that the introduction of chlorine into the aromatic nuclei produces a much greater increase in the OI than does the use of systems containing 1,1-dichloroethylene bridging groups. Although the highest fire resistance was observed for polyimides prepared from 1,1-dichloro-2,2-di(3-amino-4-chlorophenyl)-ethylene, those constructed from 3,3'-diamino-4,4'-dichlorobenzophenone and 3,3'-diamino-4,4'-dichlorodiphenylmethane possessed rather high oxygen indices as well.

Polyimides prepared from 3,3'-diamino-4,4'-dichloroarylenes, particularly those containing 1,1-dichloroethylene groups, are peculiar in that they are soluble in organic solvents. Polymers formed from 1,1-dichloro-2,2-di(3-amino-4-chlorophenyl)-ethylene are soluble in amide and phenolic solvents. They are even soluble in chloroform regardless of the dianhydride structure. The high solubility of these systems may be due to a combination of such factors as:

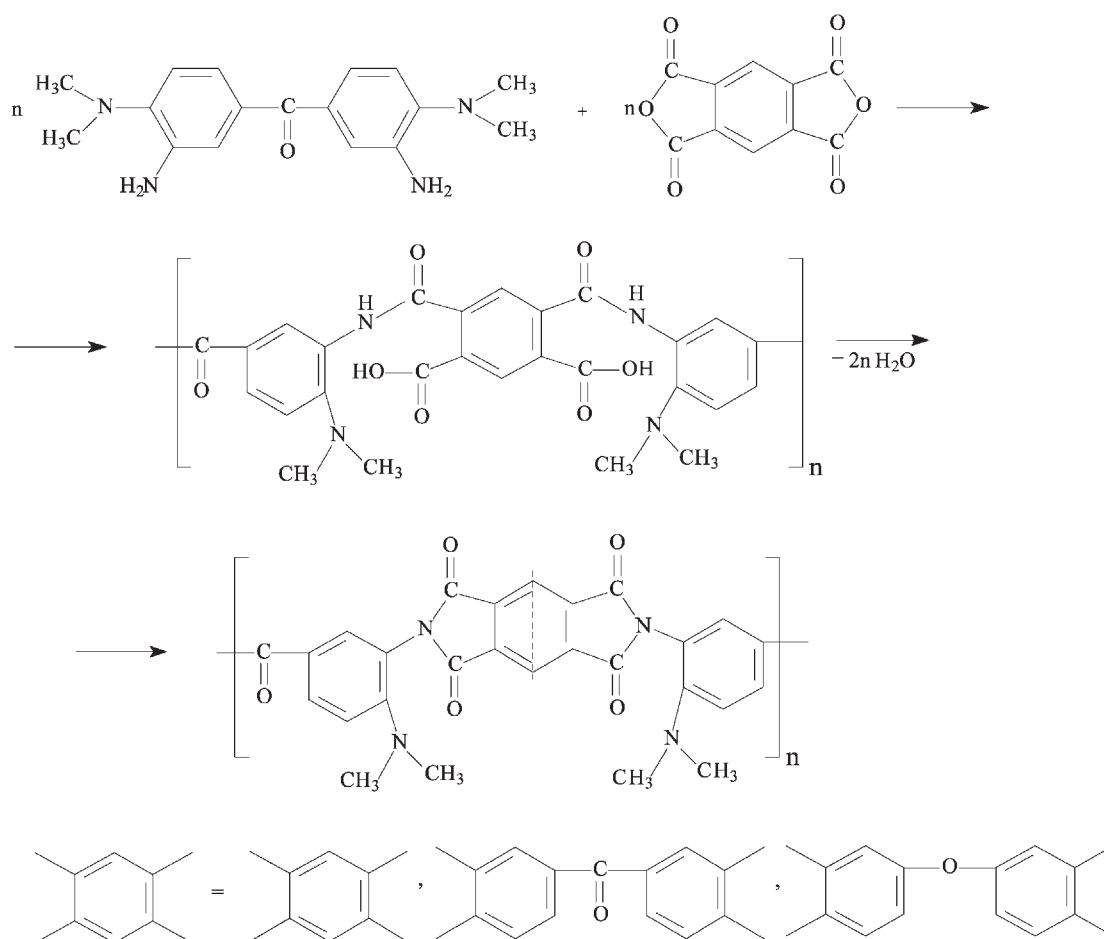
- (1) asymmetrical structure of macromolecular chains containing *m*-phenylene fragments,
- (2) the presence of bulky substituents like chlorine,
- (3) the presence of groups like 1,1-dichloroethylene fragments, and
- (4) mild conditions for synthesis (catalytic polycyclodehydration) in which case side reactions, e.g., crosslinking, are essentially avoided.

On passing from polyimides constructed from 1,1-dichloro-2,2-di(*p*-aminophenyl)-ethylene to systems prepared from 3,3'-diamino-4,4'-dichlorobenzophenone and 3,3'-diamino-4,4'-dichlorodiphenylmethane, solubility somewhat decreases. The resulting polypyromellitimides are insoluble in phenolic solvents and chloroform, while they remain soluble in NMP.

Poly(*o*-chlorophenyl)imides described previously have a series of valuable properties. However, they possess rather poor low viscosities: η_{red} of their solutions amount to 0.2–0.3 dl/g. This appears to result from the poor nucleophilicity of the starting diamines which is due to: (1) the electron-withdrawing character of chlorine *ortho* to the amino groups; (2) electron-withdrawing character of the bridging carbonyl and dichloroethylene groups; and (3) shielding of the amino groups by the bulky chlorine in the *ortho* position.

Their poor viscosities and, consequently, low molecular weight characteristics make the synthesis of products with favourable strength and deformation properties problematic.

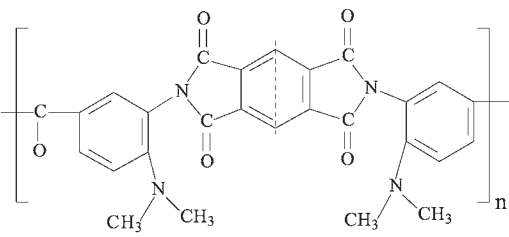


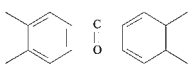
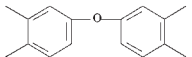
Polyimides with better viscosity characteristics have been obtained from 3,3'-diamino-4,4'-bis(dimethylamino)-benzophenone and different aromatic tetracarboxylic acid dianhydrides [21] (Scheme 3.4).



Scheme 3.4

Reactions of 3,3'-diamino-4,4'-bis(dimethylamino)-benzophenone with the dianhydrides of aromatic tetracarboxylic acids (pyromellitic, benzophenone-3,3',4,4'-tetracarboxylic and diphenyl oxide-3,3',4,4'-tetracarboxylic acids) were carried out using a two-stage process including room temperature reaction of starting monomers in NMP, formation of PCA and subsequent cyclodehydration of the

Table 3.5. Some properties of polyimides of the general formula:

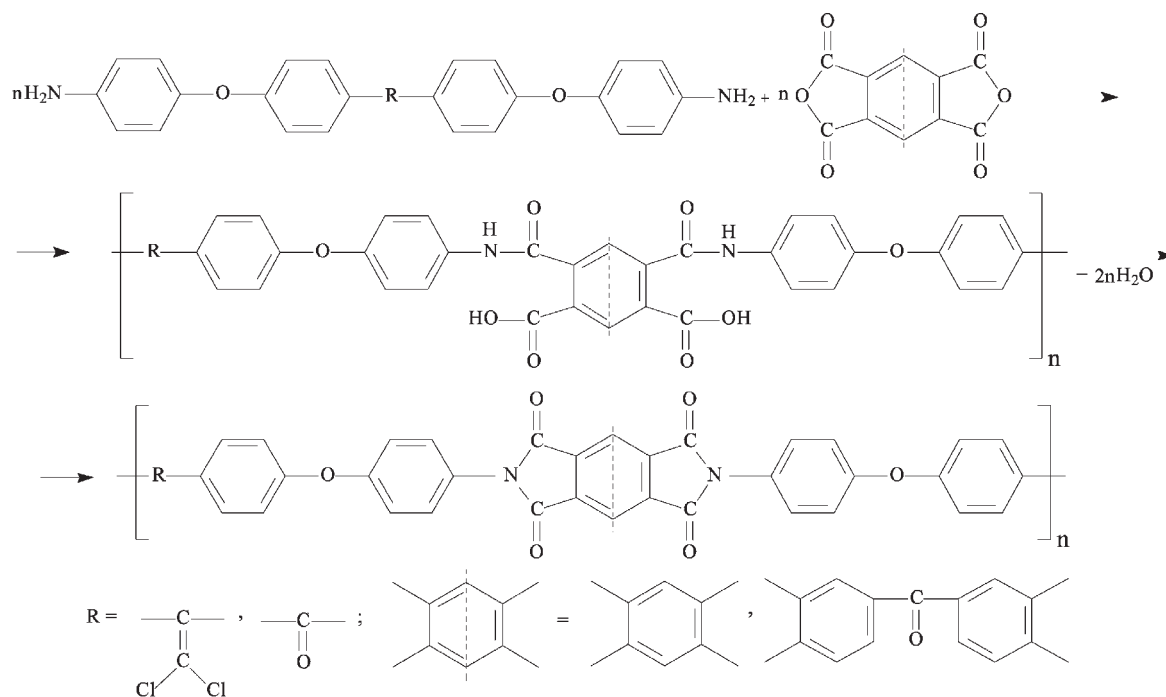
<div style="text-align: center;">  </div>						
	η_{red} (NMP, 25 °C), dl/g	T_g , °C	Weight loss temperature (TGA, air), °C			
			5%	10%	20%	50%
	0.56	—	288	324	390	492
	0.52	280	298	341	428	512
	0.48	270	279	331	419	521

latter in refluxing solutions using different catalysts, e.g., complex acetic acid anhydride–pyridine, acetic acid anhydride without pyridine and H_3PO_4 . In all cases, polyimide formation proceeded homogeneously and led to polymers having comparable viscosities. The acetic acid anhydride–pyridine complex is a well-known imidisation catalyst; successful imidisation catalysis using acetic anhydride without pyridine may be attributed to the autocatalytic action of dimethylamine side groups. All polyimides are soluble in aprotic dipolar solvents (NMP, DMA, dimethylformamide (DMF), dimethylsulfoxide (DMSO)). The good solubility of the polyimides is due to the presence of *m*-phenylene units and dimethylamine bulky polar substituents along the polymer chains. General properties of dimethylamine-substituted polyimides are given in Table 3.5.

Even higher viscosities are typical for polyimides based on tetranuclear diamines, e.g., 4,4'-di-(*p*-aminophenoxy)-benzophenone and 1,1-dichloro-2,2-di(*p*-aminophenoxy)-ethylene. Polyimides were prepared according to the method for the synthesis of PCA by low-temperature polycondensation in NMP. Polyimides were prepared by catalytic cyclodehydration of PCA directly in the reaction solutions using the catalytic system pyridine–acetic acid anhydride (1:1) [22] (Scheme 3.5).

Imidisation of PCA based on 4,4'-di-(*p*-aminophenoxy)-benzophenone was accompanied by the precipitation of the polymers from the reaction solutions, which is partially due to crystallinity in the polyimides formed. This appears to hinder the solubility of the polymers in amide and phenolic solvents. Polyimides based on 1,1-dichloro-2,2-di(*p*-aminophenoxyphenyl)-ethylene are more soluble. The polymer formed from this diamine and the dianhydride of benzophenone-3,3'-4,4'-tetracarboxylic acid is soluble in a TCE/phenol (3:1) mixture.

Some properties of these polyimides are presented in Table 3.6. These polymers are promising as film-forming materials and as construction materials [23–25] for various applications.

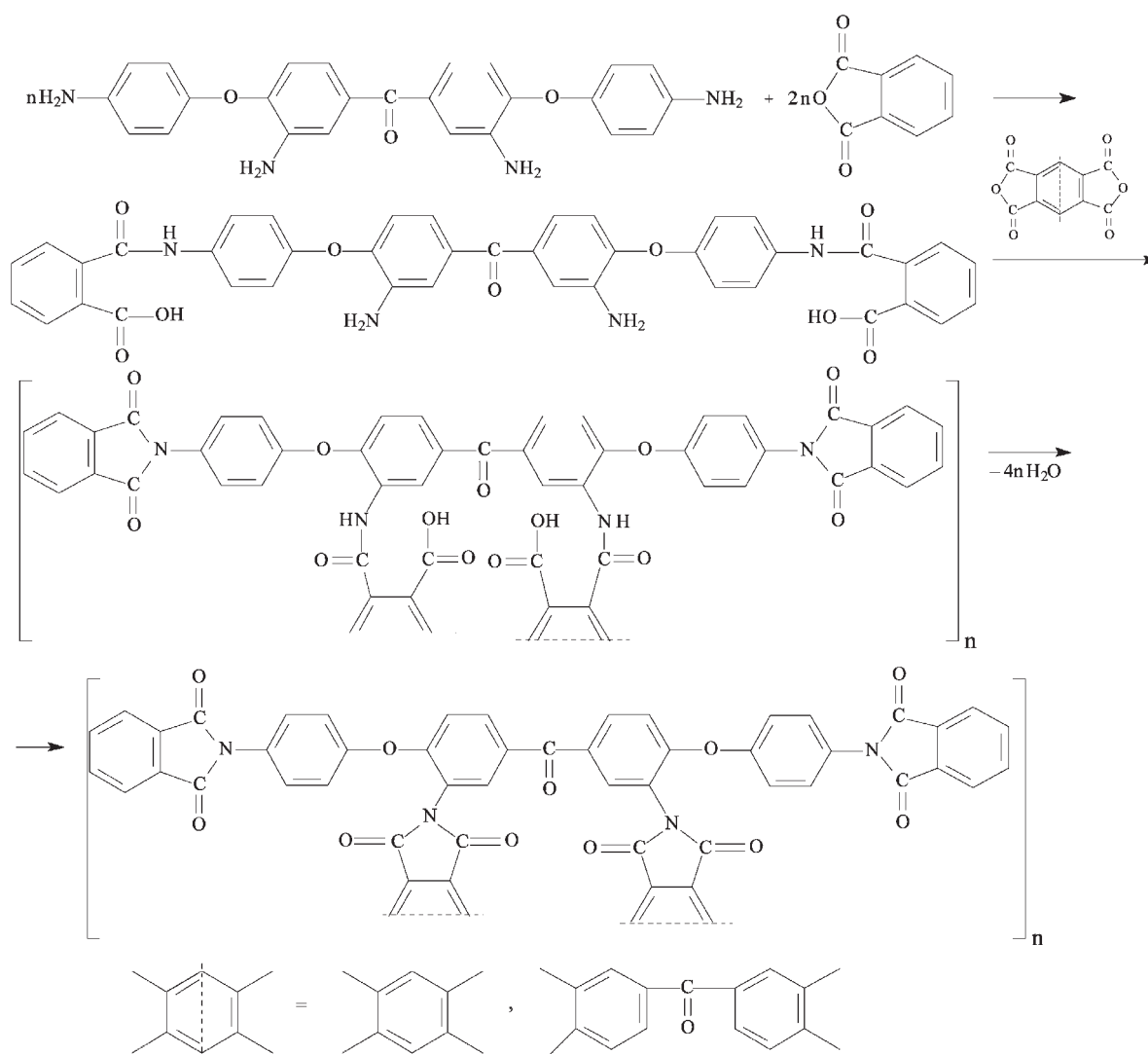


Scheme 3.5

Table 3.6. Properties of polyimides of the general formula:

-R-		$\eta_{\text{red}}, \text{dl/g}$	$T_{10\%}, ^\circ\text{C}$	LOI
		0.45 (H_2SO_4)	480	37
		0.42 (H_2SO_4)	490	33
		1.40 (TCE/phenol)	500	35
		0.40 (H_2SO_4)	485	32

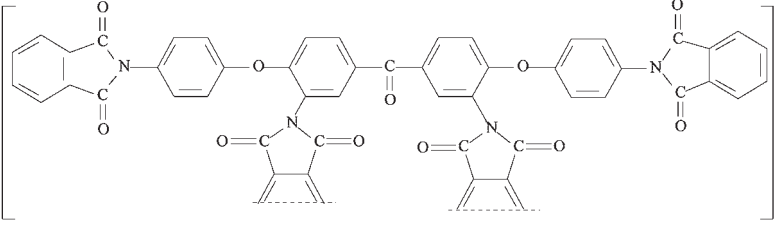
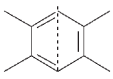
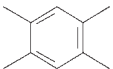
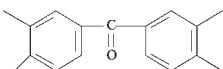
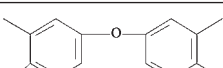
To further increase the solubility of the polyimides, an attempt was made to introduce bulky substituents, such as *N*-phthalimide and *N*-(*p*-phenoxy)-phthalimide groups, into the macromolecules. This was accomplished by using aromatic tetramines for the synthesis of the polyimides, two of the tetramine groups being used for chain propagation and the other two for the introduction of phthalimide-containing *o*-substituents. The use of bis[3-amino-4-(*p*-aminophenoxy)]-benzophenone as the tetramine [14, 26] allowed for the introduction of *N*-(*p*-aminophenoxy)-phthalimide groups into the polymers. Polyimides formed from bis[3-amino-4-(4-aminophenoxy)]-benzophenone were synthesised according to **Scheme 3.6** [26, 27].



Scheme 3.6

The structures of the polymers obtained according to **Scheme 3.6** are shown in an idealised form since reactions can actually take place at a variety of positions on the starting tetramine monomer [28]. The polymers are characterised by a high solubility in organic solvents (NMP, DMF, DMAC, DMSO, *m*-cresol, TCE, chloroform and cyclohexanone) resulting from an asymmetric polymer

Table 3.7. Some properties of polyimides of the general formula:

							
	η_{red} , dl/g	T_g , °C	$T_{10\%}$ (TGA), °C	LOI ^a	Solubility ^b		
					DMF	MC	CHCl ₃
	0.60	295	440	31.8	s	s	s
	0.50	265	452	31.4	s	s	s
	0.36	245	490	30.7	s	s	s

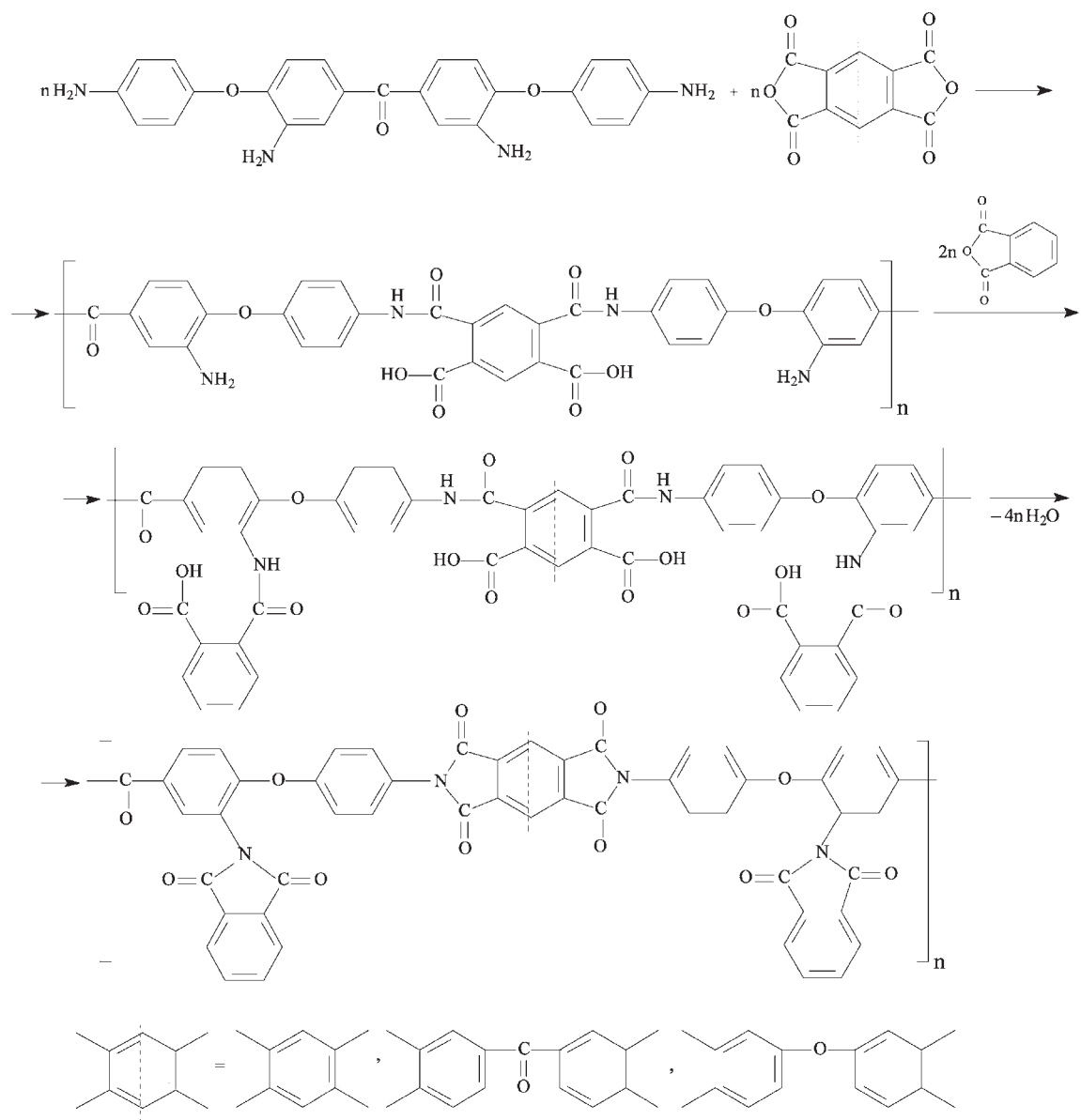
structure, the presence of flexible ether groups and bulky pendant substituents. These polymers have relatively low softening temperatures of 245–295 °C (Table 3.7), which facilitates their processing into finished articles [26, 27].

An alternative order of introducing acylating reagents onto the bis[3-amino-4-(*p*-aminophenoxy)]-benzophenone, that is, the addition of first bis(phthalic anhydride) and then phthalic anhydride to the tetramine, yields polyimides containing predominantly *N*-phthalimide *o*-substituents (Scheme 3.7). These polyimides are characterised by higher viscosities and softening temperatures (Table 3.8) but poorer solubilities as compared to those polymerised according to Scheme 3.6.

Aromatic bis(*o*-phenyldiamines) prepared from chloral derivatives, in particular 3,3',4,4'-tetraminobenzophenone, were also used for the synthesis of polyimides possessing good solubilities in amide and phenolic solvents in combination with high thermal and heat resistance. In these respects, they were little different from polyimides formed from other bis(*o*-phenyldiamines) [29, 30].

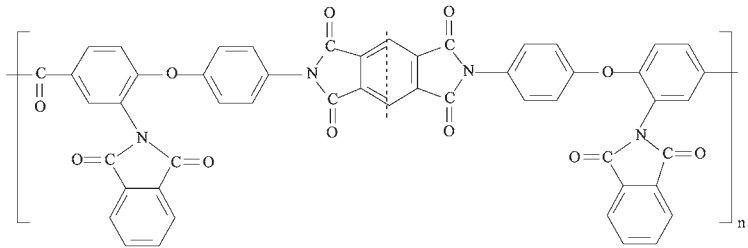


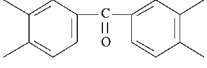
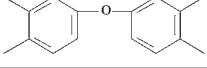
Another approach to the synthesis of polyimides from chloral derivatives involves the use of dianhydrides of isomeric tetracarboxylic acids containing central carbonyl or 1,1-dichloroethylene groups and two ether bonds as the starting electrophilic compounds [31–33] (Scheme 3.8).

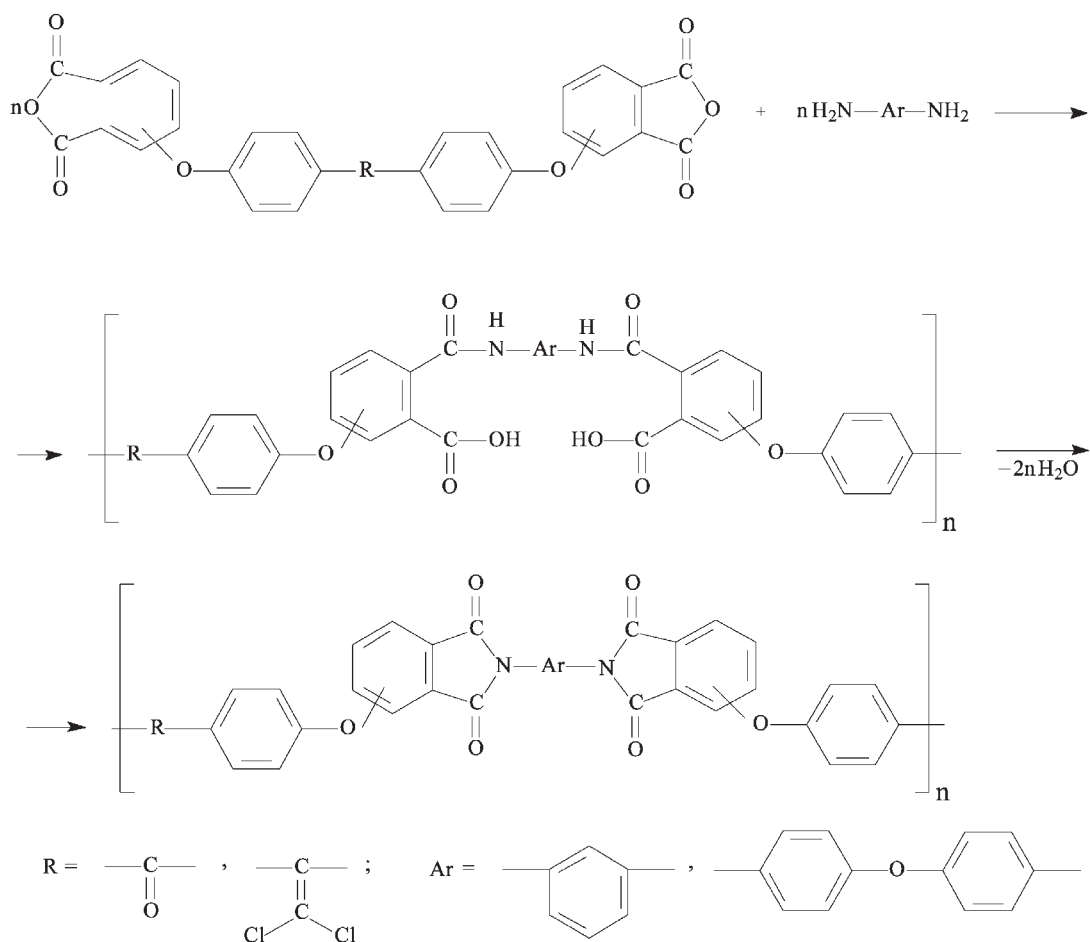
The synthesis of these polyimides has been carried out in phenolic solvents and yielded high-molecular-weight amorphous polymers readily soluble in chlorinated hydrocarbons and dipolar aprotic solvents. Among the polyimides obtained are systems based on the dianhydride containing a carbonyl central group. Table 3.9 presents some of their properties. The polyimides listed in Table 3.9 are characterised by high oxygen indices and coke numbers, but their main advantage is a large temperature window between softening and thermal degradation, which allows for their processing by injection and extrusion moulding.



Scheme 3.7

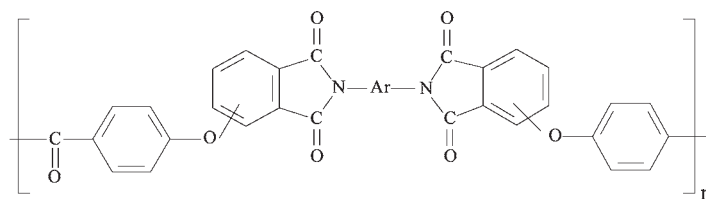
Table 3.8. Some properties of polyimides of the general formula:

						
	η_{red}^a , dl/g	T_{soft}^b , °C	$T_{10\%}$ (TGA), °C	LOI	Film properties	
					σ , MPa	ϵ , %
	1.24	325	470	32.1	120	35
	1.12	295	455	33.4	100	42
	0.87	285	450	31.0	90	50



Scheme 3.8

Table 3.9. Some properties of polyetherimides of the general formula:



-Ar-	Isomer	$[\eta]$ (<i>m</i> -cresol), dl/g	T_g , °C	Temperature weight loss (TGA), °C	
				Air	N ₂
	3,3'	0.27	248	530	523
	4,4'	1.35	239	523	538
	3,3'	2.00	252	522	529
	4,4'	0.33	210	510	546
	3,3'	1	216	513	525
	4,4'	0.93	194	470	525

References

1. H. Lee, D. Stoffey and K. Nevill, *New Linear Polymers*, McGraw-Hill, New York, NY, USA, 1967.
2. H. Frazer, *High Temperature Resistant Polymers*, Interscience, New York, NY, USA, 1968.
3. V.V. Korshak, *Thermally Stable Polymers*, Nauka, Moscow, Russia, 1969.
4. R.J. Cotter and M. Matzner, *Ring-forming Polymerization, Part B-2*, Academic Press, New York, NY, USA, 1972.
5. *Advances in the Chemistry of Thermally Stable Polymers*, Ed., Z. Yedlinski, Polish Scientific Publishers, Warsaw, Poland, 1977.
6. P.E. Cassidy, *Thermally Stable Polymers*, Marcel Dekker, New York, NY, USA, 1980.
7. J.P. Critchley and W.W. Wright, *Heat-resistant Polymers*, Plenum, New York, NY, USA, 1983.

8. K.U. Buller, *Spezialplast*, Akademie, Berlin, Germany, 1978.
 9. V.V. Korshak, A.L. Rusanov and I. Batirov, *Advances in the Chemistry of Thermally Resistant Polyimides*, Donish, Dushanbe, Russia, 1986.
 10. A.L. Rusanov, D.S. Tugushi and V.V. Korshak, *Advances in Polyheteroarylenes Chemistry*, TGU Press, Tiflis, Russia, 1988.
 11. N.A. Adrova, M.I. Bessonov, L.A. Layus and A.P. Rudakov, *Polyimides: A New Class of Thermally Stable Polymers*, Nauka, Leningrad, Russia, 1968.
 12. M.I. Bessonov, M.M. Koton, V.V. Kudryavtsev and L.A. Layus, *Polyimides: A Class of Thermally Stable Polymers*, Nauka, Leningrad, Russia, 1983.
 13. N.A. Adrova, T.I. Zhukova, M.M. Koton, L.A. Laius, Y.N. Sazanov and F.S. Florinskii, *Zhurnal Prikladnoi Khimii*, 1974, **47**, 1800.
 14. M.M. Koton, *Chemical Technology, Properties and Utilization of Plastics*, Khimia, Leningrad, Russia, 1978.
 15. M. Koton, *Vysokomolekulyarnye Soedineniya Seriya A*, 1979, **21**, 2496.
 16. M. Sato, G. Tado and M. Yakoyama, *European Polymer Journal*, 1980, **16**, 7, 671.
 17. V. Korshak, A.L. Rusanov, S.Kh. Fidler, D.S. Tugushi, G.G. Otinashvili, Y.N. Margalitadze and R.G. Kakauridze, *Vysokomolekulyarnye Soedineniya Seriya B*, 1985, **27**, 3, 220.
 18. V.V. Korshak, A.L. Rusanov, S.K. Fidler, Y.N. Margalitadze, R.G. Kakauridze, D.S. Tugushi, G.V. Kazakova and N.Z. Makharashvili in *Proceedings of the 10th International Microsymposium of Polycondensation*, Varna, Bulgaria, 1986, p.123.
 19. A.L. Rusanov, S.Kh. Fidler, Yu.N. Margalitadze, R.G. Kakauridze, D.S. Tugushi, I.G. Bakhtadze and N.V. Putkaradze in *Abstracts of XXII All-Union Conference on High-Molecular Compounds*, Alma-Ata, Khazakstan, 1985, p.79.
 20. V.V. Korshak, A.L. Rusanov, S.K. Fidler, Yu.N. Margalitadze, M.G. Gverdtsiteli and D.S. Tugushi, *Bulletin of Academy of Sciences of the Georgian SSR*, 1988, 41.
 21. L. Rusanov, E.G. Bulychева, G.V. Kazakova, V.V. Kopeykin, V.V. Kazin and S.G. Sibrikov, *Polyimides and Other High-Temperature Polymers*, Ed., M.J.M. Abadie and B. Sillion, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 1991, p.71.
 22. T. Lesiak and J. Nowakowski, inventors; Uniwersytet Mikolaja Kopernika, assignee; PL 219,827A2, 1979.
 23. P.M. Hergenrother, *Angewandte Makromolekulare Chemie*, 1986, **145/146**, 323.
 24. P.M. Hergenrother, *Polymer Journal*, 1987, **19**, 1, 73.
 25. P.M. Hergenrother and S.J. Havens, *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition*, 1989, **27**, 4, 1161.
-

26. V.V. Korshak, A.L. Rusanov, Z.B. Shifrina, Y.N. Margalitadze, S.K. Fidler, B.R. Livshits and T.V. Lekae, *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 1986, **289**, 367.
27. A.L. Rusanov and Z.B. Shifrina, *High Performance Polymers*, 1993, **5**, 2, 107.
28. Z.B. Shifrina, A.L. Rusanov and Y.G. Urman, *Russian Chemical Bulletin International Edition*, 1993, **42**, 251.
29. V.V. Korshak, A.L. Rusanov, I. Batirov, R.D. Kazarawa and F.F. Nijazi, *Faserforschung und Textiltechnik*, 1978, **29**, 649.
30. V.V. Korshak, I.V. Yaroshenko and A.L. Rusanov, *Plasticheskie Massey*, 1985, **11**, 9.
31. T. Takekoshi, *Polymer Journal*, 1987, **19**, 1, 191.
32. T. Takekoshi, J.E. Kochanowski, J.S. Manello and M.J. Webber, *Journal of Polymer Science - Polymer Symposia*, 1986, **74**, 93.
33. V.V.Korshak, A.L. Rusanov, G.V. Kazakova. N.S. Zabel'nikov and G.S. Matvelashvili, *Vysokomolekulyarnye Soedineniya Seriya A*, 1988, **30**, 1795.

4 TNT-Based Aromatic Diamines

A large variety of aromatic diamines can be obtained starting with trinitrotoluene (TNT) – a major explosive component of ammunition liable to liquidation [1, 2]. A general scheme for the transformation of TNT into different aromatic amines is shown in **Scheme 4.1**.

Reactions shown in **Scheme 4.1** include the following:

- Partial or complete reduction of the TNT nitro groups (Route A).
- Introduction of the substituents in the TNT aromatic nucleus and reduction of the substituted nitro compounds thus formed (Route B).
- Demethylation of the TNT leading to the formation of 1,3,5-trinitrobenzene (TNB) and following transformation (nitrodisplacement, reduction) leading to the target amines (Route C). Most attention has been paid to Route C as it is the most universal approach to the preparation of the substituted aromatic diamines.

The introduction of substituents can be achieved through nucleophilic substitution of nitro groups in TNT or its derivatives under the action of the corresponding nucleophiles. Yet, it is known [3, 4] that, in the interaction of TNT with bases, instead of substitution of nitro groups, the formation of stable anion σ -complexes is observed and a proton is eliminated from the methyl group yielding the 2,4,6-trinitrobenzyl anion with subsequent transformations of this anion taking place (**Scheme 4.2**).

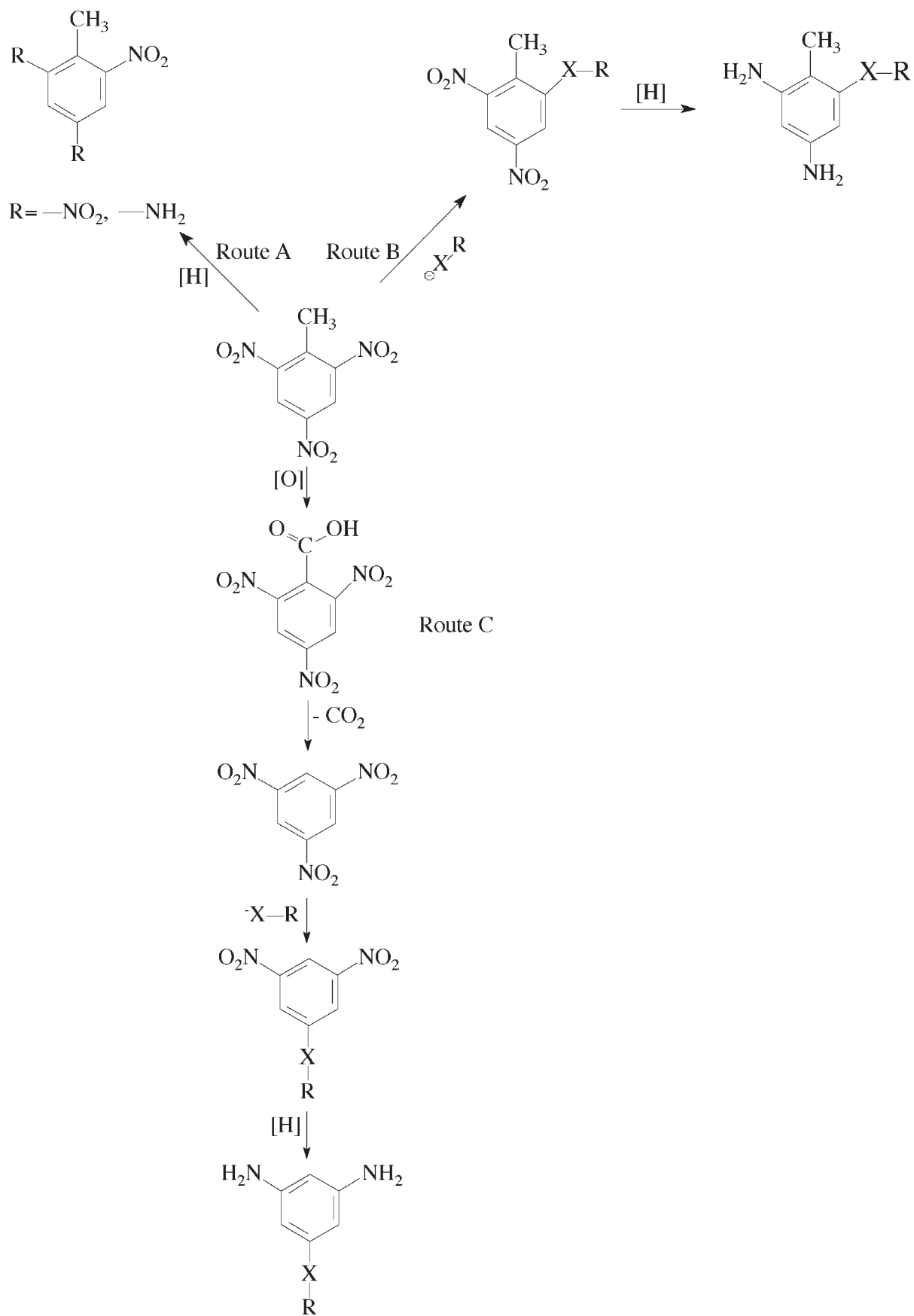
The main process that impedes substitution of the nitro group in TNT is deprotonation of the methyl group. In order to avoid such an undesirable reaction course we turn from TNT to the product of its demethylation – TNB.

TNT demethylation has been described previously [5, 6] and different demethylation variants are technologically acceptable; the most important is a process including oxidation of the methyl group and subsequent decarboxylation of the carboxyl group formed (**Scheme 4.3**).

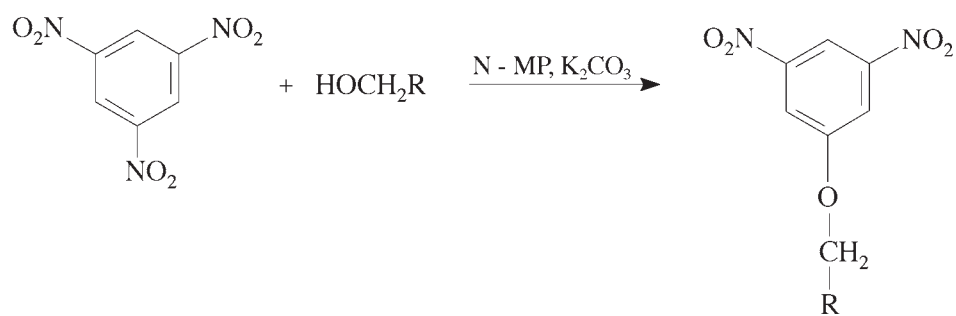
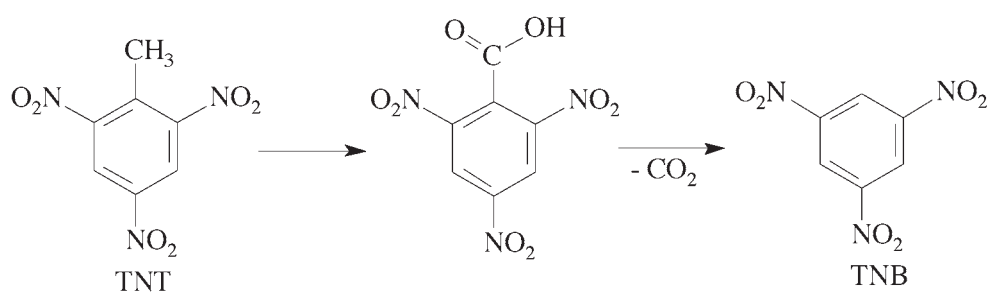
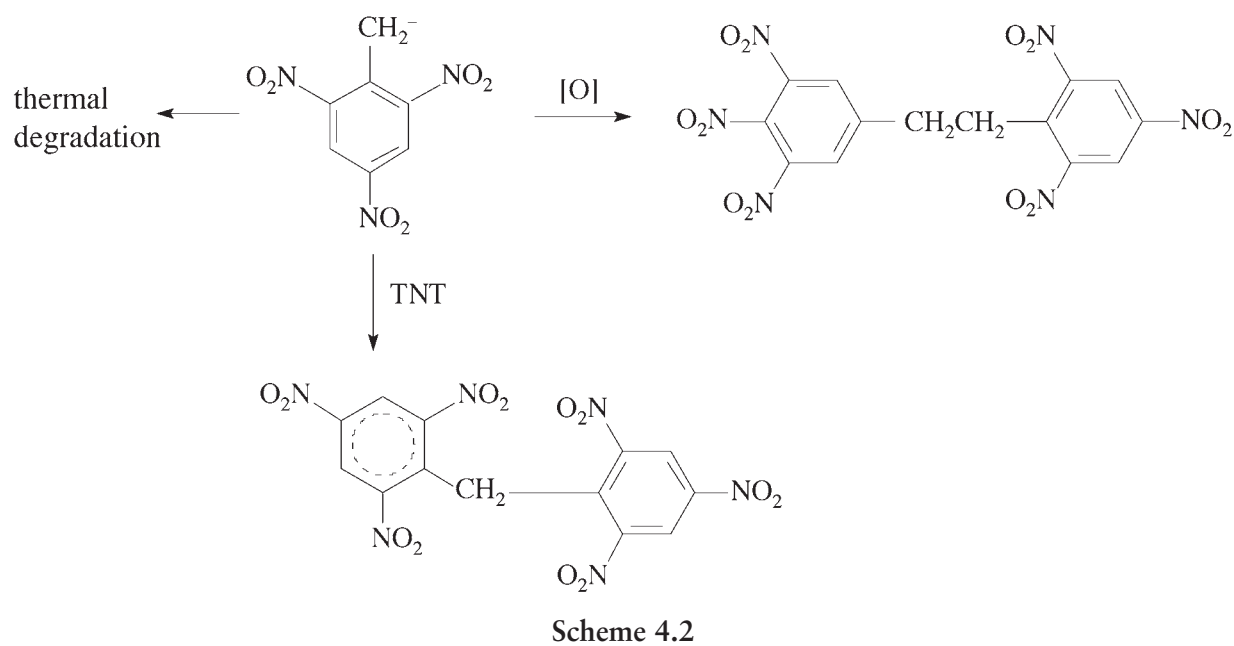
The nitro groups in TNB were replaced with alkoxy [7, 8] or perfluoroalkoxy [9–15] groupings using aromatic nucleophilic nitrodisplacement reaction [16–19] in accordance with **Scheme 4.4**. Monosubstituted dinitro compounds thus obtained were reduced to the corresponding diamines [7, 8, 11–15] in accordance with **Scheme 4.5**. The simplest of the target diamines, 3,5-diaminoanisole [7, 20, 21], was prepared in accordance with **Scheme 4.6**.

More attention has been paid to the replacement of the nitro groups in TNB [22, 23] for aryloxy groupings. In fact one, two or all nitro groups in TNB can be replaced with aromatic nucleophiles in accordance with **Scheme 4.7**.

Displacement of the first nitro group in TNB proceeds smoothly under mild conditions (80 °C) and leads to the formation of 3,5-dinitrodiaryl ethers in high yields (60–95%) [22, 23]. Conditions for the

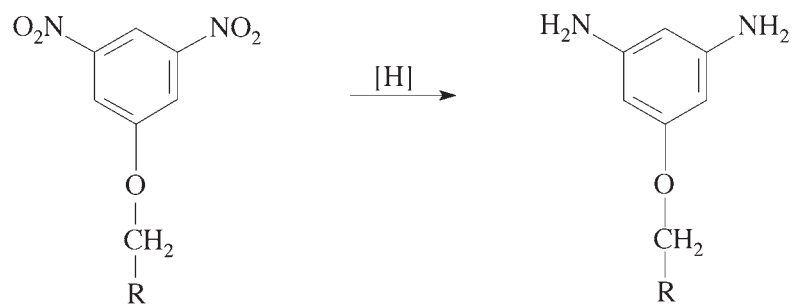


Scheme 4.1



$R = -H, -(CH_2)_5CH_3; -(CF_2)_n-X;$
 $-X = -F, n = 1; -X = H, n = 2$
 $-X = H, n = 4; -X = H, n = 6$

Scheme 4.4

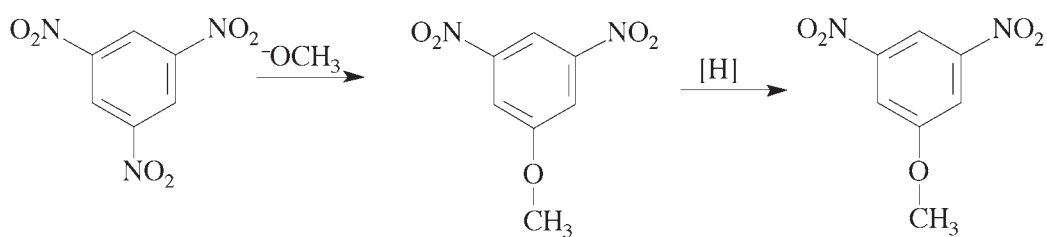


$\text{R} = -\text{H}, -(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3; -(\text{CF}_2)_n-\text{X};$

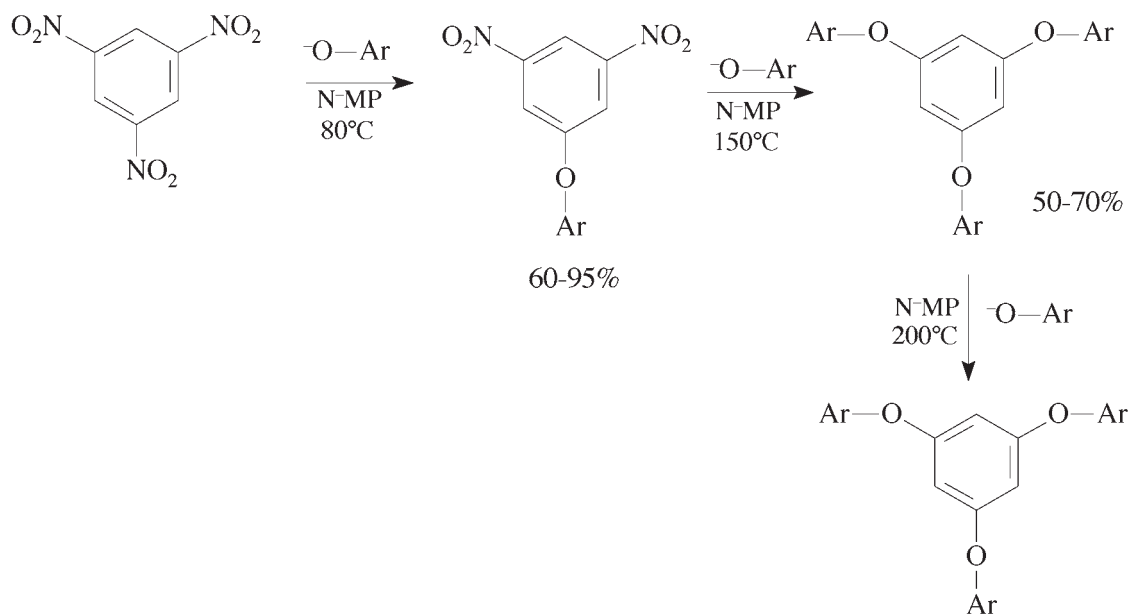
$-\text{X} = -\text{F}, n = 1; -\text{X} = \text{H}, n = 2$

$-\text{X} = \text{H}, n = 4; -\text{X} = \text{H}, n = 6$

Scheme 4.5



Scheme 4.6



Scheme 4.7

nitro group displacement in 3,5-dinitrodiaryl ethers are harsher; the reaction proceeds at 150 °C and leads to the formation of 3,5-diaryloxy-substituted nitrobenzenes in yields of 50–70%. Replacement of the nitro groups in 3,5-diaryloxy-substituted nitrobenzenes proceeds at 200 °C and leads to the formation of 1,3,5-triaryloxybenzenes in yields of 25–30%.

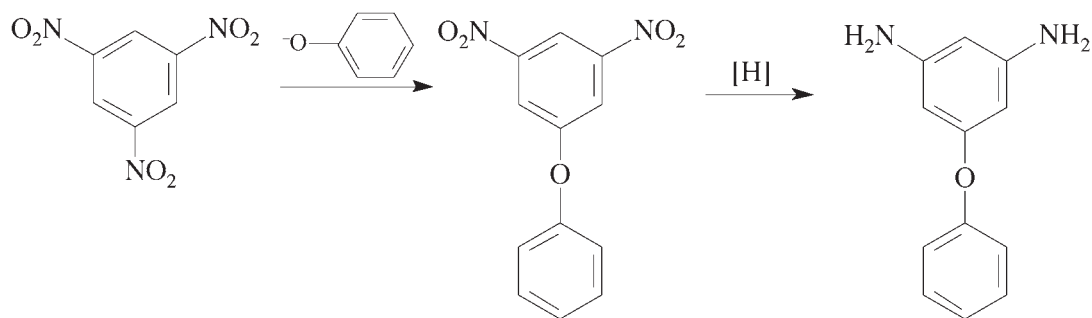
The mononitrosubstitution reaction of TNB was used to prepare new aryloxy-substituted dinitro compounds [22, 23], which were converted to the corresponding aryloxy-substituted diamines. The simplest dinitrocompound and diamine obtained are 3,5-dinitrodiphenyl ether and 3,5-diaminodiphenyl ether [21–23] (**Scheme 4.8**).

The nitro groups in 3,5-dinitrodiaryl ethers may be readily replaced with the residues of mono- and bis-phenols. The simplest 3,5-dinitrodiaryl ether – 3,5-dinitrodiphenyl ether – was reacted with 4-aminophenol or 4-acetamidophenol with the formation of 3-nitro-5-[4-amino(amido)]-phenoxydiphenyl ether; subsequent transformation of this product led to 3-amino-5-(4-aminophenoxy)-diphenyl ether [24] (**Scheme 4.9**).

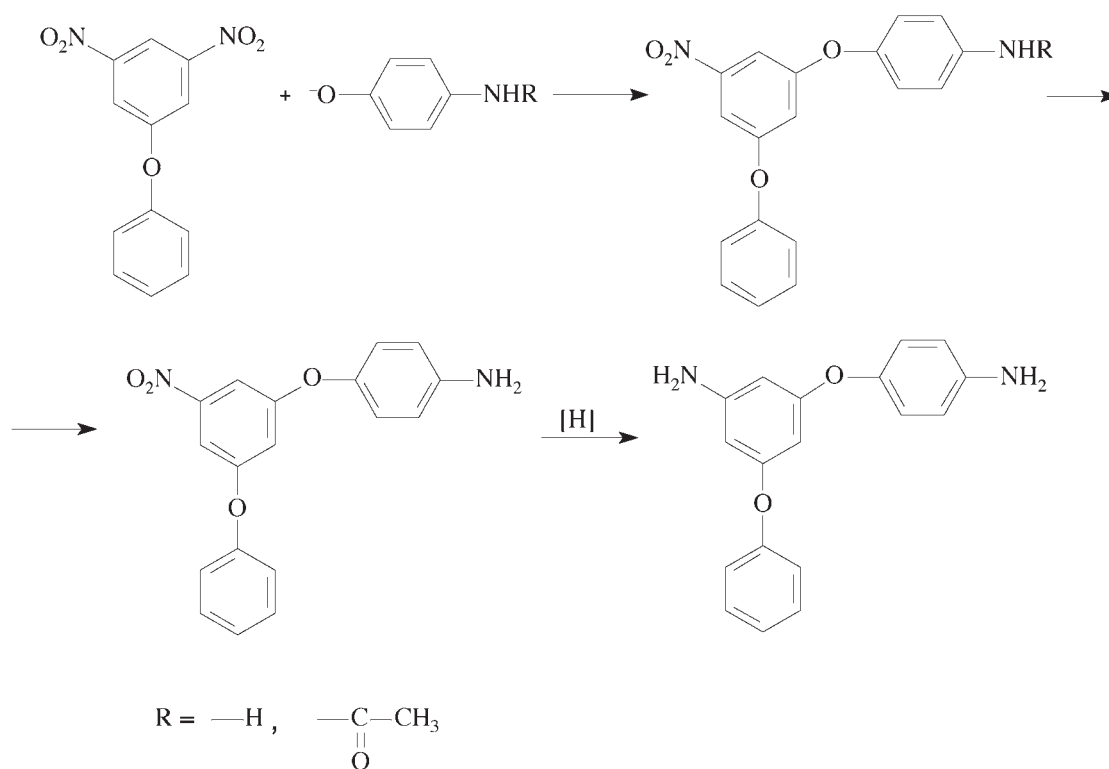
Replacement of the nitro groups in dinitrodiphenyl ethers with the residues of bis-phenols leads to the formation of dinitrocompounds and diamines containing no less than two ether bonds, potentially includable into the polymer main chains [25, 26]. Preparation of these compounds was carried out in accordance with **Scheme 4.10**.

An alternative approach to the same diamines includes interaction of bis-phenols with two-fold molar amounts of TNB [23] followed with the treatment of the tetranitrocompounds thus formed with phenol and reduction of the dinitrocompounds (**Scheme 4.11**).

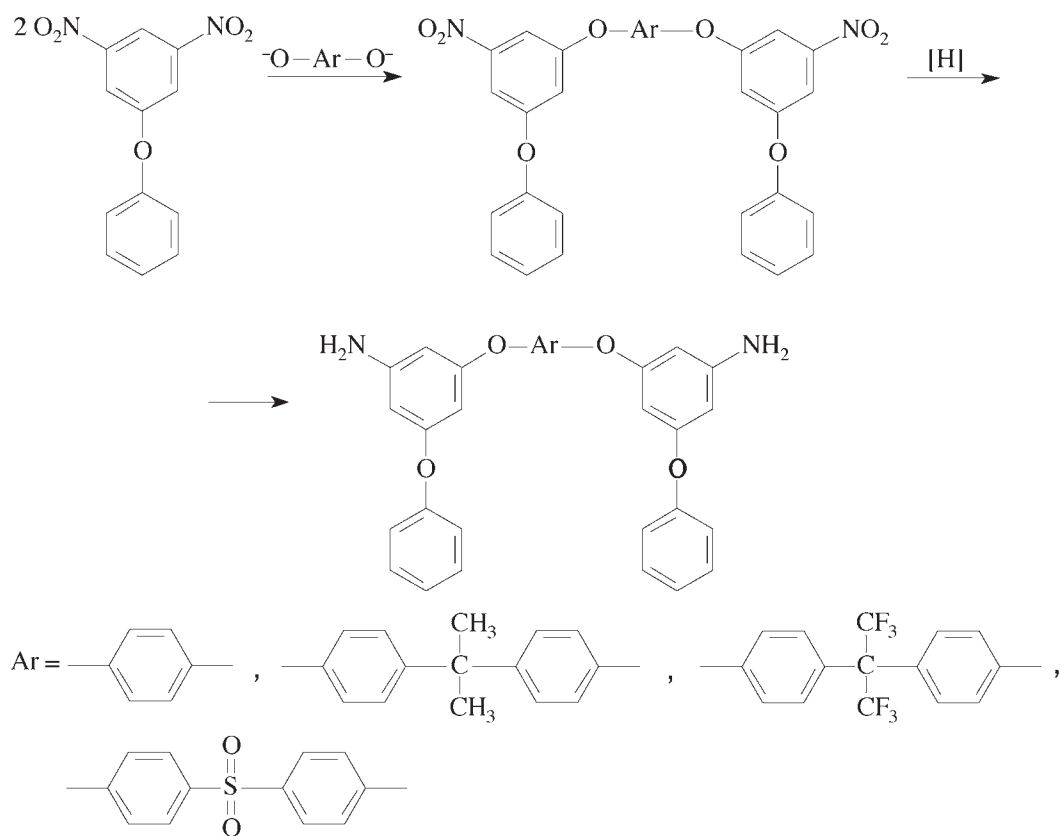
The mononitrosubstitution reaction of TNB was also used for the preparation of thiophenoxy-substituted dinitrocompounds [27, 28] and for the preparation of 3,5-dinitrodiphenylsulfide (**Scheme 4.12**). This compound was reduced with the formation of the corresponding diamine; alternatively the sulfide group of the compound was oxidised to the sulfone group [28] and then 3,5-dinitrodiphenylsulfone was reduced to the corresponding 3,5-diaminodiphenylsulfone [29] (**Scheme 4.13**). Along with the monomers containing the phenylsulfide group there was developed a new diamine containing benzothiazol-2-yl-sulfide substituent [30]. This compound – 3,5-diaminophenyl-benzothiazol-2-yl-sulfide – was obtained by the interaction of TNB with 2-mercaptobenzothiazole, which is less expensive than thiophenol (**Scheme 4.14**).



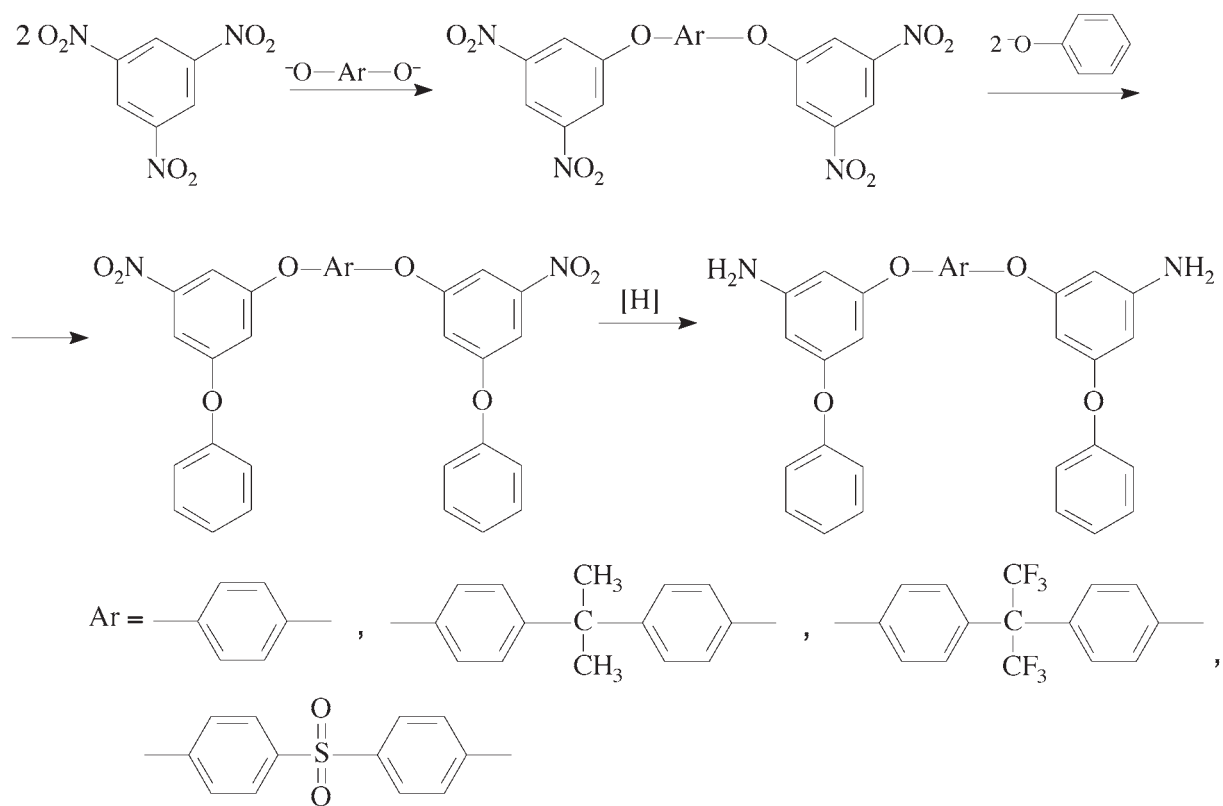
Scheme 4.8



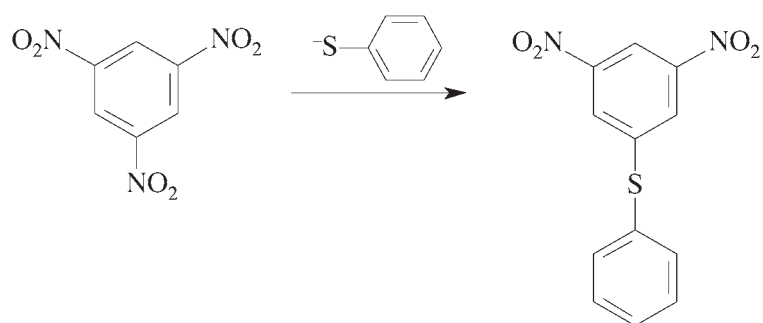
Scheme 4.9



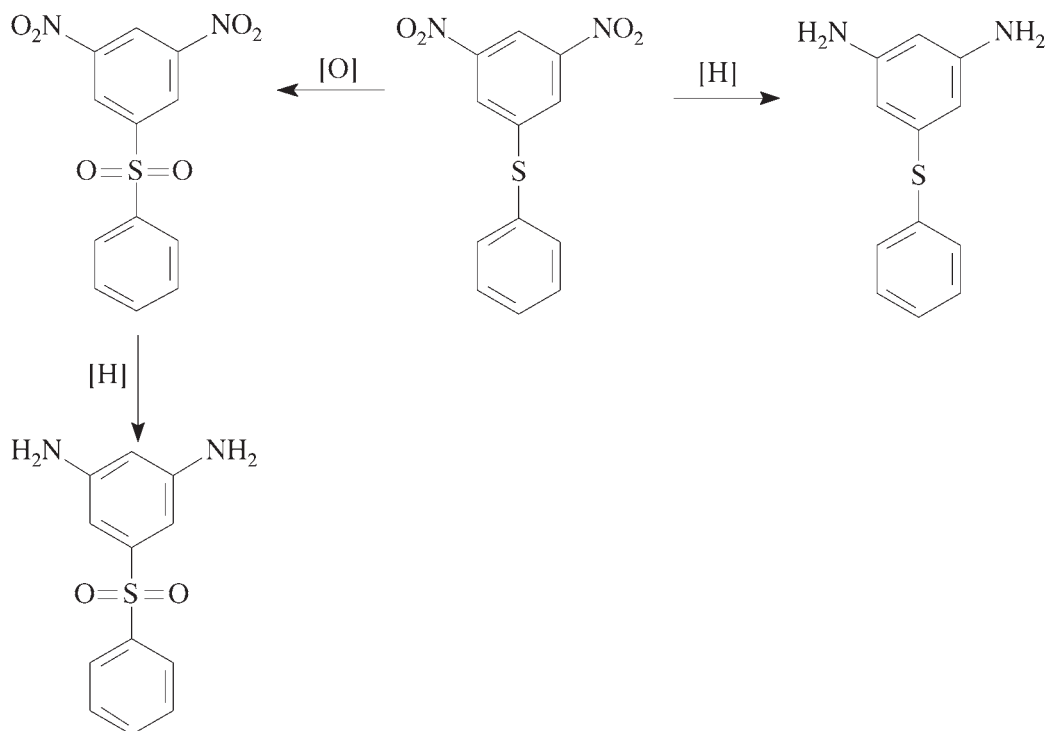
Scheme 4.10



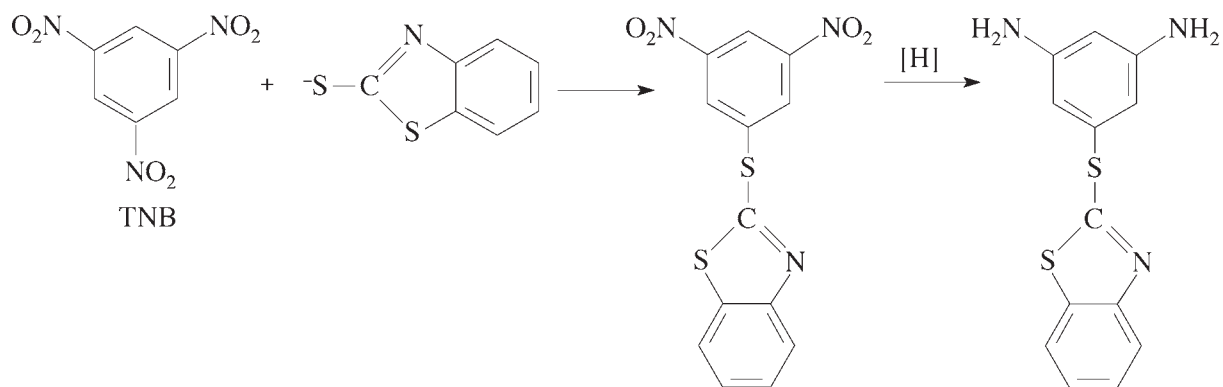
Scheme 4.11



Scheme 4.12



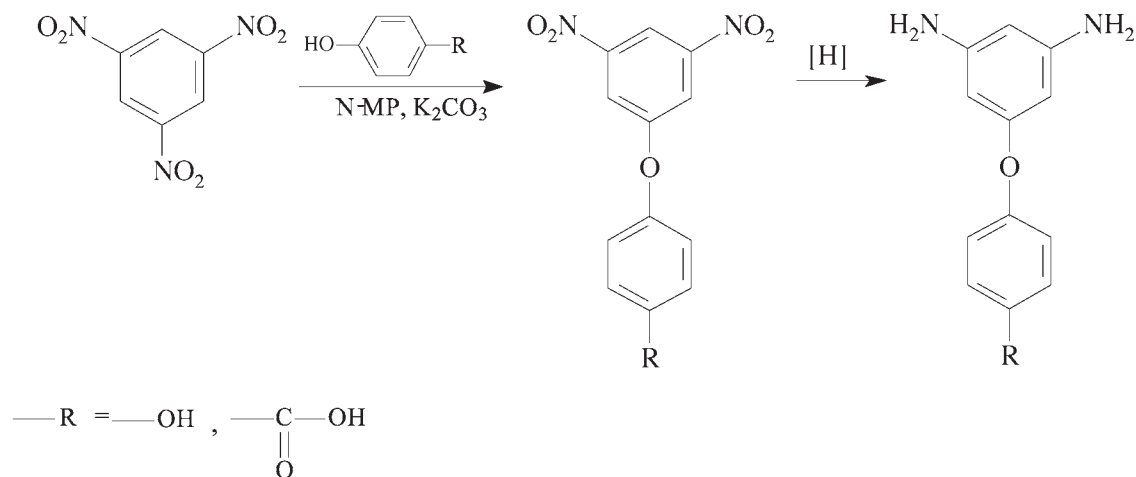
Scheme 4.13



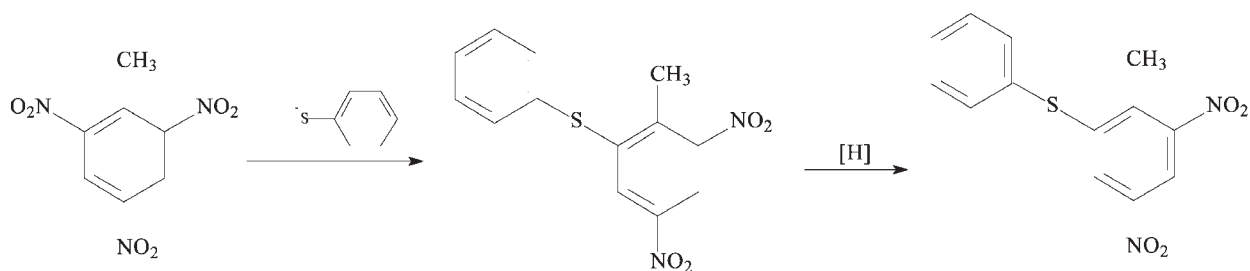
Scheme 4.14

Along with the dinitrocompounds and diamines containing inert (non-reactive) bulky substituents, monomers were developed containing additional functional groups [31]. Among such groups the most interesting are hydroxylic groups [23, 31, 32] and carboxylic groups [33]. Diamines containing free hydroxylic and carboxylic groups – 3,5-diamino-4'-hydroxydiphenyl ether and 3,5-diamino-4'-carboxydiphenyl ether – were synthesised in accordance with **Scheme 4.15**.

Along with Route C for the preparation of substituted diamines, Route B was also used (**Scheme 4.1**). To avoid the side reactions (**Scheme 4.2**) TNB was interacted with a nucleophile combining low basicity with high nucleophilicity: thiophenol [34, 35]. Direct interaction of TNT with thiophenol



Scheme 4.15



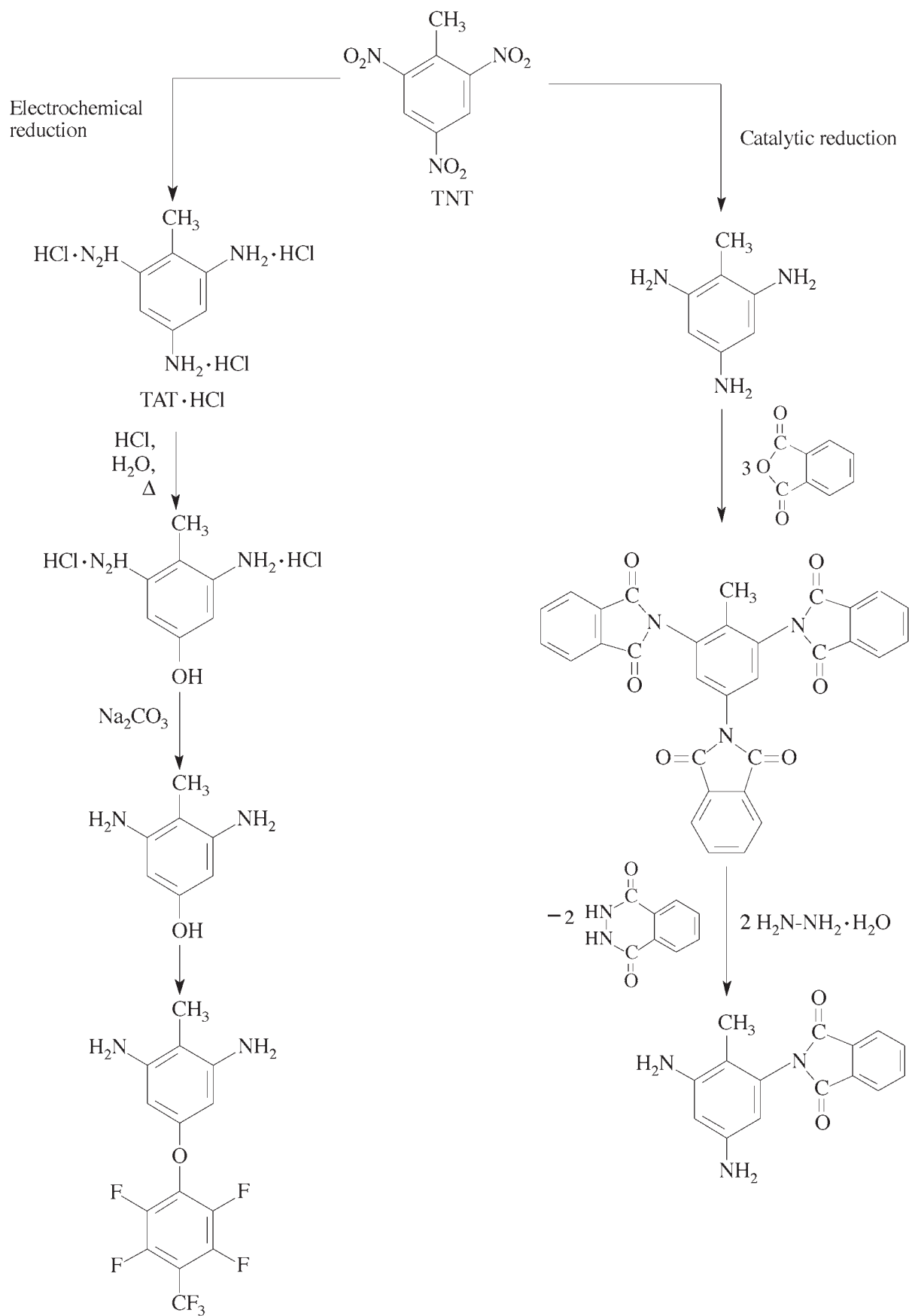
Scheme 4.16

and subsequent reduction of the dinitrocompound obtained were carried out [36–38] in accordance with **Scheme 4.16**.

An additional approach to new di- and triamines includes reduction of TNT [39] or reduction and subsequent transformations of 2,4,6-triaminotoluene (TAT) [37, 38, 40–42] thus obtained (Route A in **Scheme 4.1**). Preparation of TAT (free base or its salts) can be carried out in accordance with **Scheme 4.17**.

TAT and TAT·HCl are the most available and inexpensive TNT derivatives [39, 43, 44]. Catalytic hydrogenation of TNT led to the formation of free TAT [45]. Treatment of this compound with threefold molar amount of phthalic anhydride led to the formation of 2,4,6-tris(*N*-phthalimido)-toluene (**Scheme 4.17**), which under the action of hydrazine hydrate was transformed into 2,4-diamino-6-(*N*-phthalimido)-toluene (**Scheme 4.17**) [41].

Electrochemical reduction of TNT led to the formation of TAT·3HCl; selective acidic hydrolysis of this compound led to the formation of 2,6-diamino-4-hydroxytoluene dihydrochloride, which was neutralised to 2,6-diamino-4-hydroxytoluene [38, 40, 46]. The interaction of the last product with perfluorotoluene using aromatic nucleophilic substitution reactions led to the formation of 3,5-diamino-4-methyl-2',3',5',6'-tetrafluoro-4-trifluoromethyldiphenyl ether [38, 47] (**Scheme 4.17**).



Scheme 4.17

References

1. V.A. Tartakovskii, S.A. Shevelev, M.D. Dutov, A.K. Shakhnes, A.L. Rusanov, L.G. Komarova and A.M. Andrievskii, *Conversion*, 1994, **11**, 7.
 2. V.A. Tartakovskii, S.A. Shevelev, M.D. Dutov, A.Kh. Shakhnes, A.L. Rusanov, L.G. Komarova and M. Andrievskii in *NATO Advanced Research Workshop on Conversion Concepts for Commercial Applications and Disposal Technologies of Energetic Systems*, Ed., H. Krause, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, NATO ASI Series, Volume 14, 1997, p.137.
 3. F. Terrier, *Chemical Reviews*, 1982, **82**, 2, 77.
 4. G.A. Artamkina, M.P. Egorov and I.P. Beletskaya, *Chemical Reviews*, 1982, **82**, 4, 427.
 5. W.E. Garner and C.L. Albernety, *Proceedings of the Chemical Society*, 1921, **99**, 213.
 6. B-O. Baeckman, E. Bengtsson, N. Billingson and K-J. Persson, inventors; Aktiebolaget Bofors, assignee; DE 3035030A1, 1981.
 7. A.L. Rusanov, L.G. Komarova, A.M. Trushkin, S.A. Shevelev, M.D. Dutov, O.V. Serushkina, and A.M. Andrievskii, *Polymer Science, Series B*, 1993, **35**, 7, 974.
 8. A.L. Rusanov, L.G. Komarova, M.P. Prigozhina, A.A. Askadskii, Y.N. Margalitadze, D.Y. Likhachev, S. Araujo and K. Müllen, *Polymer Science, Series B*, 2007, **49**, 5-6, 128.
 9. S.A. Shevelev, M.D. Dutov, M.A. Korolev, O.Y. Sapozhnikov and A.L. Rusanov, *Mendeleeev Communications*, 1998, **8**, 2, 69.
 10. S.A. Shevelev, M.D. Dutov, M.A. Korolev, O.Y. Sapozhnikov and A.L. Rusanov, *Russian Chemical Bulletin*, 1998, **47**, 8, 1623.
 11. S.A. Shevelev, M.D. Dutov, M.A. Korolev, O.Y. Sapozhnikov, A.L. Rusanov, L.G. Komarova, M.P. Prigozhina and A.A. Askadskii, *Polymer Preprints*, 1998, **39**, 2, 851.
 12. A.L. Rusanov, L.G. Komarova, M.P. Prigozhina, S.A. Shevelev, M.D. Dutov, M.A. Korolev and O.Y. Sapozhnikov, *High Performance Polymers*, 1999, **11**, 4, 395.
 13. A.L. Rusanov, L.G. Komarova, M.P. Prigozhina, A.A. Askadskii, V.V. Kazantseva, S.A. Shevelev, M.D. Dutov, M.A. Korolev and O.Y. Sapozhnikov, *Polymer Science, Series B*, 1999, **41**, 7-8, 238.
 14. A.L. Rusanov, L.G. Komarova, M.P. Prigozhina, A.A. Askadskii, S.A. Shevelev, M.D. Dutov, M.A. Korolev and O.Y. Sapozhnikov in *Polyimides and High Performance Polymers*, Eds., M.J.M. Abadie and B. Sillion, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 2001, p.89.
 15. A.L. Rusanov, L.G. Komarova, M.P. Prigozhina, S.A. Shevelev, M.D. Dutov, M.A. Korolev and O.Y. Sapozhnikov in *Extended Abstracts of 7th International Conference on Polymers in Electronic Packaging*, McAfee, NJ, USA, 2000, p.1.
 16. J.F. Burnett and R.E. Zahler, *Chemical Reviews*, 1951, **49**, 2, 273.
-

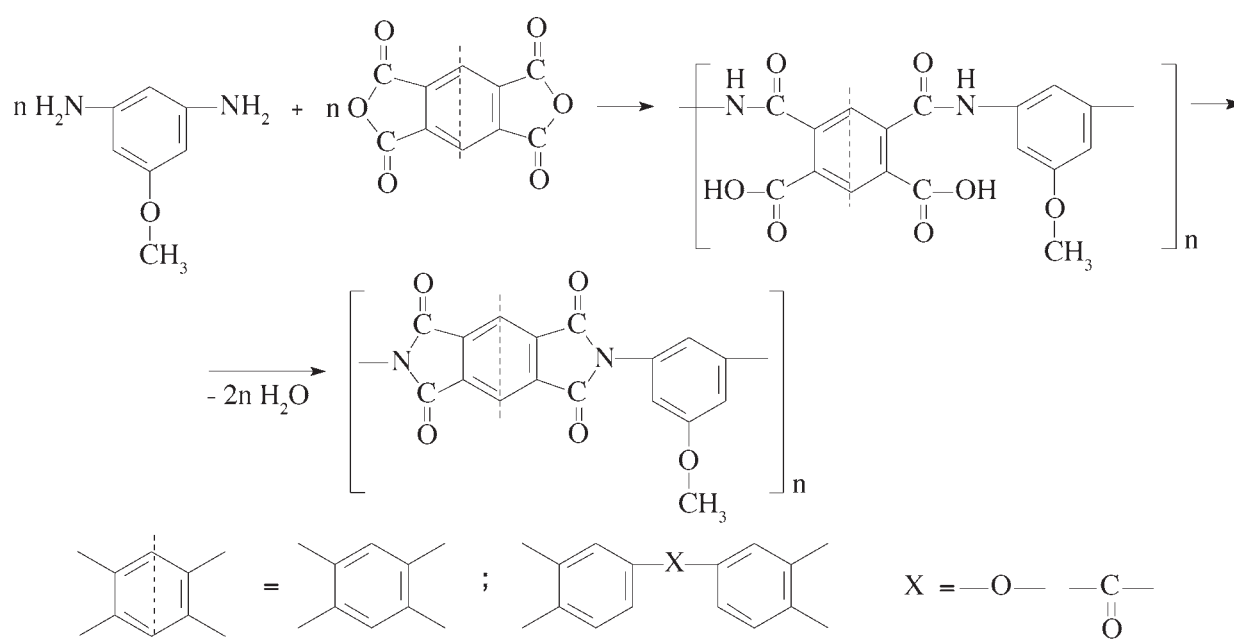
17. *The Chemistry of the Nitro and Nitroso Groups*, Ed., H. Feuer, Wiley, New York, NY, USA, 1969, p.1.
 18. J. March, *Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure*, 3rd Edition, Wiley, New York, NY, USA, 1985, p.3.
 19. A.L. Rusanov and T. Takekoshi, *Russian Chemical Reviews*, 1991, **60**, 7, 738.
 20. A. Albert, *Journal of the Chemical Society*, 1947, 244.
 21. P.T. Izzo, *Journal of Organic Chemistry*, 1959, **24**, 12, 2026.
 22. S.A. Shevelev, M.D. Dutov, I.A. Vatsadze, O.V. Serushkina, M.A. Korolev and A.L. Rusanov, *Russian Chemical Bulletin*, 1995, **44**, 2, 384.
 23. S.A. Shevelev, M.D. Dutov, I.A. Vatsadze, M.A. Korolev and A.L. Rusanov, *Mendeleev Communications*, 1996, 155.
 24. A.L. Rusanov, L.G. Komarova, M.P. Prigozhina, T.S. Sheveleva, A.A. Askadskii, S.A. Shevelev, M.D. Dutov and I.A. Vatsadze, *Polymer Science, Series B*, 1996, **38**, 11-12, 481.
 25. A.L. Rusanov, L.G. Komarova, M.P. Prigozhina, T.S. Sheveleva, A.I. Solomatina, S.A. Shevelev, M.D. Dutov, I.A. Vatsadze and O.V. Serushkina, inventors; Institut Elementoorganicheskikh Soedinenij Ran and Institut Organichesky Khimii Ran, assignees; RU 2072350, 1997.
 26. A.L. Rusanov, L.G. Komarova, M.P. Prigozhina, T.S. Sheveleva, A.A. Es'kov, S.A. Shevelev, M.D. Dutov and I.A. Vatsadze, *Polymer Science, Series B*, 1997, **39**, 9-10, 370.
 27. S.A. Shevelev, M.D. Dutov and O.V. Serushkina, *Russian Chemical Bulletin*, 1995, **44**, 12, 2424.
 28. O.V. Serushkina, M.D. Dutov, O.Y. Sapozhnikov, B.I. Ugrak and S.A. Shevelev, *Zhurnal Organicheskoi Khimii*, 2002, **38**, 1819.
 29. A.L. Rusanov, M.P. Prigozhina, L.G. Komarova, T.S. Sheveleva, S.A. Shevelev, M.D. Dutov and O.V. Serushkina, *Polymer Science, Series A*, 1999, **41**, 1, 65.
 30. A.L. Rusanov, L.G. Komarova, M.P. Prigozhina, S.A. Shevelev, M.D. Dutov and O.V. Serushkina, *Polymer Science, Series B*, 2000, **42**, 3-4, 101.
 31. S.A. Shevelev, M.D. Dutov, A.L. Rusanov, I.A. Vatsadze, O.V. Serushkina and A.M. Andrievskii, RU 2062267C1, 1996.
 32. M.J.M. Abadie, I.V. Izri, T.S. Sheveleva, A.L. Rusanov, L.G. Komarova, Ya.S. Vygodskii, S.A. Shevelev, M.D. Dutov and I.A. Vatsadze in *Polyimides and High Performance Polymers, STEPI-4, 4th European Technical Symposium on Polyimides and High Performance Polymers*, Eds., M.J.M. Abadie and B. Sillion, Montpellier, France, 1996, p.163.
 33. A.L. Rusanov, D.Y. Likhachev, L.G. Komarova, S.A. Shevelev, M.D. Dutov and I.A. Vatsadze, *Polymer Science, Series B*, 2006, **48**, 3, 109.
 34. G. Bartoli and P.E. Todesco, *Accounts of Chemical Research*, 1977, **10**, 4, 125.
-

-
35. S.A. Shevelev, V.A. Tartakovskii and A.L. Rusanov in *Combustion of Energetic Materials*, Eds., K.K. Kuo and L.T. De Luka, Begell House, Inc., New York, NY, USA, 2002, p.62.
 36. A.L. Rusanov, L.G. Komarova, M.P. Prigozhina, S.A. Shevelev, M.D. Dutov and O.V. Serushkina, *Polymer Science, Series B*, 2002, **44**, 11-12, 284.
 37. A.L. Rusanov, L.G. Komarova, M.P. Prigozhina, S.A. Shevelev, M.D. Dutov and O.V. Serushkina in *Polyimides and High Performance Polymers (6th European Technical Symposium on Polyimides and High Performance Functional Polymers)*, Eds., M.J.M. Abadie and B. Sillion, Montpellier, France, 2003, p.63.
 38. A.L. Rusanov, L.G. Komarova, M.P. Prigozhina, V.A. Tartakovskii, S.A. Shevelev, M.D. Dutov, A.Kh. Shakhnes, O.V. Serushkina, S.S. Vorob'ev, M.J.M. Abadie and V.Y. Voitekunas in *Proceedings of a Symposium on Polyimides and Other High Temperature Polymers: Synthesis, Characterisation and Applications*, Ed. K.L. Mittal, VSP, Utrecht/Boston, 2005, **3**, p.25.
 39. S.A. Shevelev, A.K. Shakhnes, B.I. Ugrak and S.S. Vorob'ev, *Synthetic Communications*, 2002, **31**, 17, 2557.
 40. A.L. Rusanov, L.G. Komarova, M.P. Prigozhina, S.A. Shevelev, A.Kh. Shakhnes and S.S. Vorob'ev, *Polymer Science, Series B*, 2001, **43**, 7-8, 223.
 41. A.L. Rusanov, L.G. Komarova, M.P. Prigozhina, S.A. Shevelev, V.I. Gulevskaya, A.Kh. Shakhnes, E.F. Litvin, L.M. Kozlova and V.Z. Sharf, *Polymer Science, Series B*, 2002, **44**, 7-8, 197.
 42. A.L. Rusanov, L.G. Komarova and M.P. Prigozhina, *Polymer Science, Series B*, 2002, **44**, 11-12, 314.
 43. M. Lubben, H. Scholles, K. Reichelt and K.H. Kluger in *Proceedings of the 23rd International Conference of ICT*, Karlsruhe, Germany, 1992, p.8.
 44. E.F. Litvin and V.Z. Sharf, *Russian Chemical Journal*, 2000, **44**, 90.
 45. A.K. Shakhnes, S.A. Shevelev, A.L. Rusanov and L.G. Komarova, inventors; Institut Ehlementoorganicheskikh Soedinenij Ran, assignee; RU 2296746C1, 2007.
 46. A.L. Rusanov, L.G. Komarova, M.P. Prigozhina, A.A. Askadskii, S.A. Shevelev, A.K. Shakhnes, M.D. Dutov and O.V. Serushkina, *Polymer Science, Series B*, 2006, **48**, 7-8, 209.
 47. A.L. Rusanov, D.Y. Likhachev, L.G. Komarova, S.A. Shevelev, M.D. Dutov and I.A. Vatsadze, *Polymer Science, Series B*, 2006, **48**, 5-6, 109.
-

5 Polyimides Based on TNT-Derived Diamines

Trinitrotoluene (TNT)-based aromatic diamines are used for the preparation of substituted polyimides. Interest in substituted polyimides is very understandable due to the known poor tractability of unsubstituted aromatic polyimides [1–4]. As is known, the introduction of methoxy substituents to macromolecules of polyimides enhances their solubility in organic solvents [5]. One of the simplest TNT derivatives, 3,5-diaminoanisole, is used for the preparation of methoxy-substituted polyimides [6].

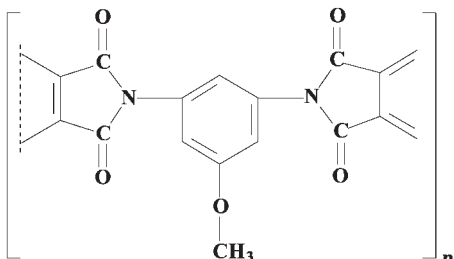
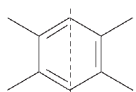
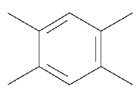
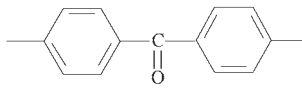
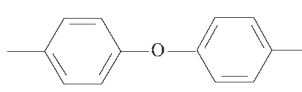
Polyimides can be synthesised by reacting 3,5-diaminoanisole with dianhydrides of pyromellitic, benzophenone-3,3',4,4'-tetracarboxylic and diphenyloxide-3,3',4,4'-tetracarboxylic acids in accordance with Scheme 5.1.



Scheme 5.1

A number of conventional synthetic procedures have been used to prepare polyimides [1–4]. These are the low-temperature condensation of 3,5-diaminoanisole with acid dianhydrides, conducted in amide solvents, followed by thermal imidisation of the poly(*o*-carboxy)-amides (PCA) formed; low temperature condensation of 3,5-diaminoanisole with acid dianhydrides, conducted in amide solvents, followed by catalytic imidisation of PCA using a 1:1 pyridine–acetic anhydride complex as a catalyst; and high temperature (160–180 °C) condensation of 3,5-diaminoanisole with acid dianhydrides, conducted in *m*-cresol, using quinoline, isoquinoline or benzoic acid as a catalyst.

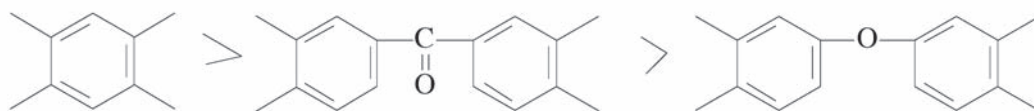
The reaction between 3,5-diaminoanisole and acid dianhydrides in amide solvents (above all *N*-methyl-2-pyrrolidone, NMP) was conducted at room temperature. The process occurred in a homogeneous system and led to PCA with relatively high, reduced viscosities of solution (Table 5.1).

Table 5.1. Characterisation of polyimides of the general formula:						
						
	η_{red} (0.5%, 25 °C), dl/g	T_g , °C	$T_{10\%}$ (TGA, air, $\Delta T =$ 4.5 °C/ min), °C	Solubility		
				NMP	<i>m</i> -Cresol	TCE/ phenol
	1.12 ^a	—	400	ins	ins	ins
	0.83 ^a	310	400	ins	ins	ins
	0.89 ^a 0.82 ^b 0.47 ^c	300	440	ins	s	s
^a Viscosity of PCA solution in NMP. ^b Viscosity of polyimides prepared by catalytic imidisation of PCA using a pyridine–acetic anhydride complex; viscosity measured in trichloroethane (TCE)/phenol. ^c Viscosity of polyimides solution (in TCE/phenol); polyimides synthesised by high-temperature condensation in <i>m</i> -cresol. ins: insoluble s: soluble T_g : Glass transition temperature TGA: Thermogravimetric analysis						

Allowing for the fact that catalytic imidisation was reported [1, 2] to result in polyimides showing better solubility, catalytic imidisation of PCA was carried out by adding a catalytic complex to a solution of polymer and subsequently stirring the mixture at boiling point for several hours. In all the cases studied, imidisation led to precipitation of the polymer in the form of a swollen gel-like mass. Precipitation of the polymers from the reaction solutions did not preclude cyclisation at high conversions of *o*-carboxamide fragments to imide ones.

Up to the decomposition temperature, polypyromelliteimide based on 3,5-diaminoanisole does not soften. The softening points of polyimides prepared from benzophenonetetracarboxylic and diphenyloxidetetracarboxylic acid dianhydrides are 300 and 310 °C, respectively, (Table 5.1).

Hence, heat resistance of the synthesised polyimides decreases with variation of the structure of the acid dianhydride fragment in the following order:



which agrees with conventional concepts concerning the relationship between polymer structure and heat resistance [7].

Examination of the thermal stability of the polyimides synthesised, carried out using differential thermogravimetric analysis (air, $\Delta T = 4.5$ °C/min), revealed that, under the conditions specified, the 10% weight loss (used as a criterion of thermal stability) is almost independent of the structure of the polyimides (Table 5.1). For all polyimides examined, the 10% weight loss temperature was 400 °C. The relatively low thermal stability of these polyimides may be related to the presence of the methoxy groups.

None of the polyimides synthesised dissolve in amide solvents, including NMP. Moreover, the polyimide prepared from 3,5-diaminoanisole and diphenyloxidetetracarboxylic acid dianhydride is soluble in *m*-cresol and a mixed trichloroethane/phenol (3:1) solvent, whereas the polypyromelliteimide and polyimide based on benzophenonetetracarboxylic acid dianhydride do not dissolve in these phenolic solvents.

The fact that the polyimide based on diphenyloxidetetracarboxylic acid dianhydride is soluble in phenolic solvents enabled the authors to prepare (using solutions of this polymer in *m*-cresol and mixed trichloroethane/phenol solvent) almost colourless films showing (at 25 °C) a tensile strength of 114 MPa and a 9% elongation at break.

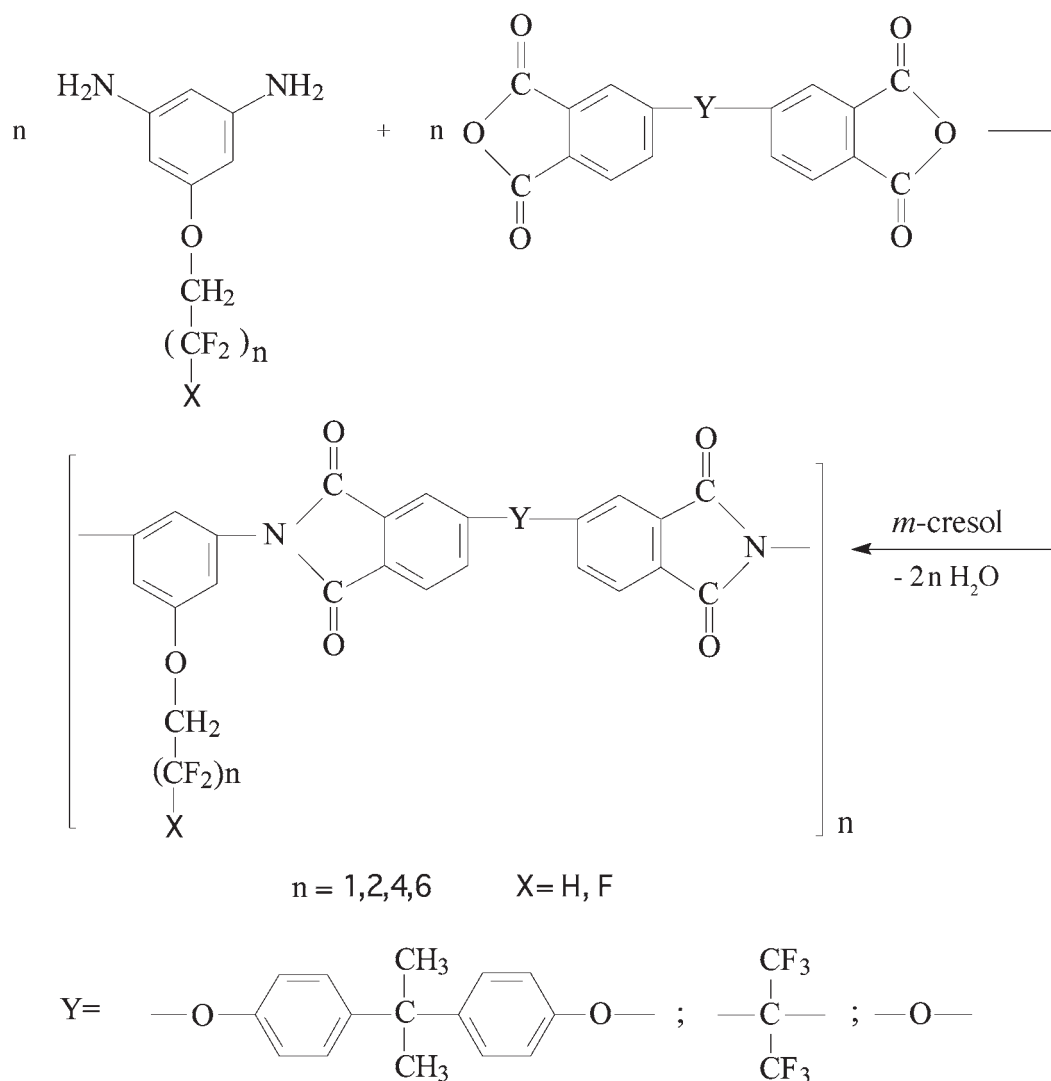
The attempt to synthesise this polyimide in *m*-cresol using high-temperature condensation was not very successful since, although the synthesis proceeded in a homogeneous system, the viscosity of the polymer solution in *m*-cresol was significantly lower than that of the corresponding polyimide prepared using the catalytic PCA-cyclisation process (Table 5.1).

Introduction of the hinge groups may cause a greater effect on polymer solubility; polyimides containing hexyloxy side groups demonstrate much better solubility than methoxy-substituted polyimides [8].

One additional class of polyimides containing aliphatic substituents includes polymers containing perfluoroalkoxy side groups [9–12]. Fluorinated polyimides have been used in the aerospace and electronic fields because they are thermally stable, mechanically strong and electrically insulating [13–17]. These technological areas also need transparent polyimides to cover solar cells and polyimides that have low permittivity to decrease the delay time of electrical circuits. The optoelectronics industry needs polyimides with transparency at wavelengths longer than those of visible light and a controllable refractive index. One of the most effective ways to satisfy these needs is to introduce fluorine into polyimide materials [18, 19]. Different approaches have been used for the introduction

of fluorine into polyimides [19]. One widely used approach is the incorporation of fluorinated alkoxy side groups into starting products.

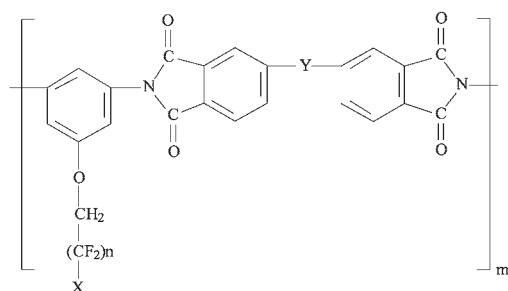
New representatives of such polyimides were prepared from TNT-based perfluoro-substituted *m*-phenylenediamines and different aromatic tetracarboxylic acid dianhydrides [9–12] in accordance with **Scheme 5.2**. Reactions were carried out in *m*-cresol using isoquinoline as catalyst. The reaction temperature was 160 °C and the reaction time 5 hours.



Scheme 5.2

All reactions proceeded homogeneously and led to the formation of polyimides completely soluble in NMP, and, depending on structure, in other organic solvents. All polyimides based on dianhydride A were soluble in chlorinated solvents, but did not dissolve in acetone; in contrast, all polyimides based on dianhydride 6F were soluble in acetone but insoluble in chlorinated hydrocarbons (**Table 5.2**). The good solubility of these polyimides is due to the presence of the fluorinated alkoxy side groups and flexibilising bridging groups [3, 20] and to their amorphous (X-ray analysis) structure.

Table 5.2. Solubility of polyimides of the general formula:



<i>n</i>	-X	-Y-	Solubility			
			NMP	THF	CHCl ₃	Acetone
1	-F		s	s	ins	s
1	-F		s	s	s	ins
1	-F	-O-	s	s	ins	ins
2	-H		s	s	ins	s
2	-H		s	s	s	ins
2	-H	-O-	s	ins	ins	ins
4	-H		s	s	ins	s
4	-H		s	s	s	ins
4	-H	-O-	s	ins	ins	ins
6	-H		s	s	ins	s
6	-H		s	s	s	ins
6	-H	-O-	s	ins	ins	ins

General properties of fluorinated polyimides are given in **Table 5.3**. As can be seen from the table, almost all the polyimides demonstrate high viscosities indicating rather high molecular weights (M_w) for these polymers. The polyimides obtained demonstrate T_g values (determined using a thermomechanical method) in the range 155–265 °C, decreasing (with some exceptions) with increasing length of the fluorinated alkoxy groups. The 10% weight loss temperatures for these polyimides (400–430 °C) are slightly higher than for methoxy-substituted polyimides.

From the solutions of polyimides in tetrahydrofuran (THF) strong, flexible and colourless films can be cast. Pressing of the polyimides carried out at temperatures 100 °C higher than T_g and 10 MPa leads to the formation of yellowish transparent moulded articles.

As can be seen from **Table 5.3**, the polyimides prepared demonstrate relatively low refractive indices (RI) and dielectric constants (ϵ). This observation is in a good agreement with known results [21].

Among the polyimides containing aromatic substituents, the most well-known systems are phenoxy-substituted polymers. Syntheses of phenoxy-substituted polyimides are carried out [22–27] in accordance with **Scheme 5.3**. Syntheses of the polyimides were carried out using three different methods [27]:

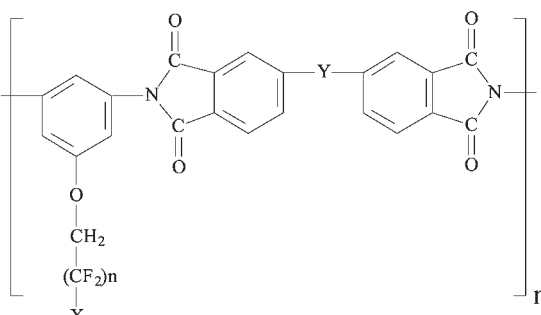
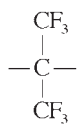
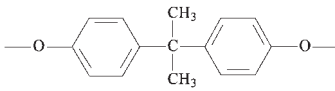
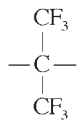
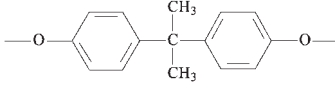
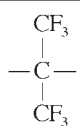
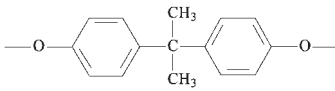
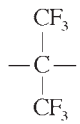
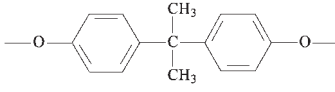
- Low-temperature solution polycondensation in NMP, followed by catalytic imidisation of the polyamic acids formed in reaction solutions using a pyridine–acetic anhydride (1:1) complex as catalyst (procedure 1);
- High-temperature solution polycondensation in NMP, using azeotrope-forming compounds (procedure 2); and
- High-temperature solution polycondensation in *m*-cresol using isoquinoline as catalyst (procedure 3).

Properties of the polyimides based on 3,5-diaminodiphenyl ether and 1-amino-3-phenoxy-5-(4-aminophenoxy)-benzene are given in **Table 5.4**. Comparison of the polyimides obtained using different methods does not permit a conclusion to be reached as to which method is preferable – in almost all cases high molecular weight polyimides were obtained.

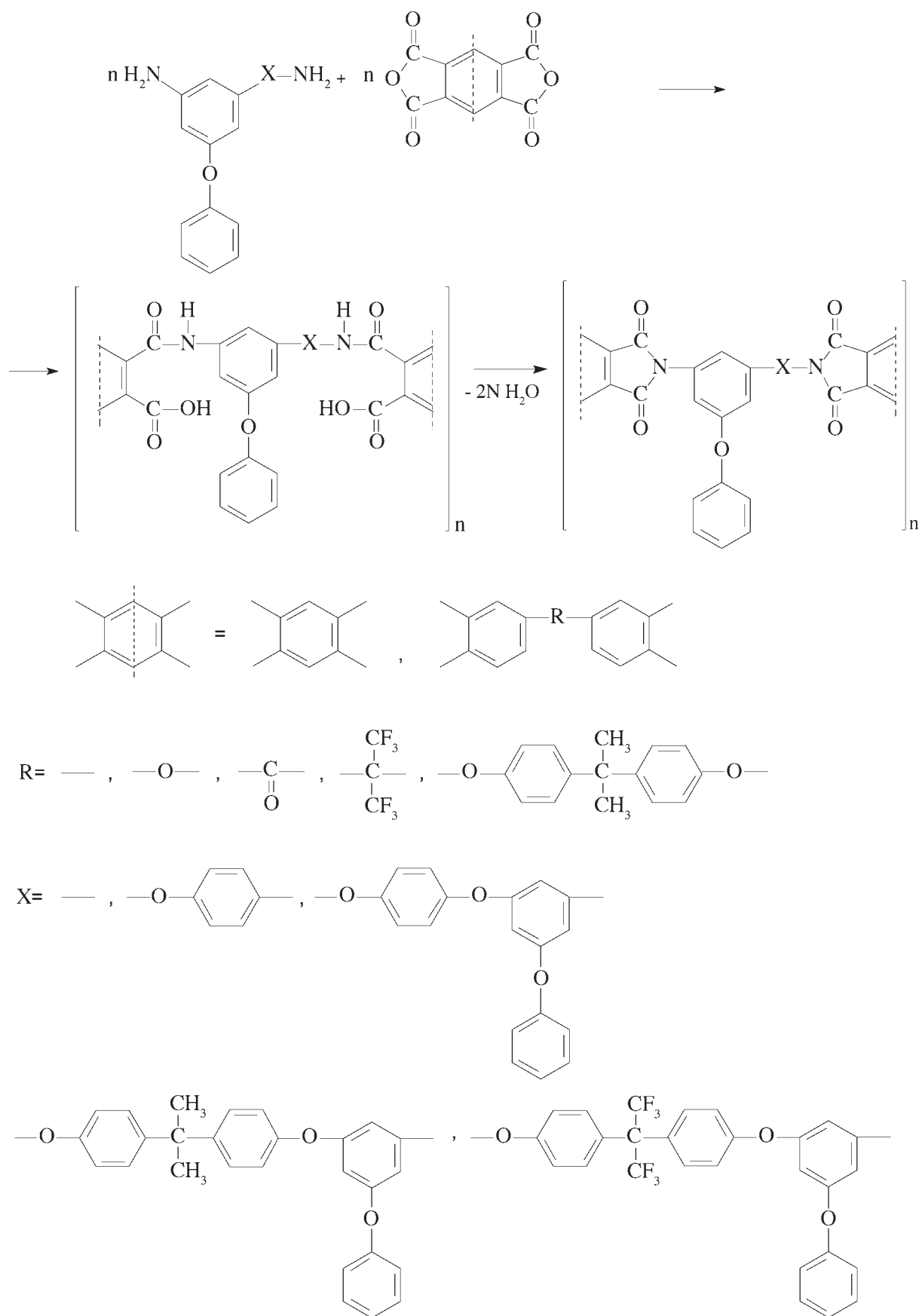
As can be seen from **Table 5.4**, all polyimides based on 3,5-diaminodiphenyl ether – with the exception of polypyromellitimides – are soluble in organic solvents [NMP, *m*-cresol and trichloroethane (TCE)/phenol mixture] indicating a positive influence of phenoxy substituents on the polymer solubility. The reduced viscosities of the polyimide solutions in NMP are 0.35–0.83 dl/g, the highest value corresponding to $M_w = 48,000$; some of the polyimides demonstrate good film-forming properties. Polyimides based on 3,5-diaminodiphenyl ether and such dianhydrides as dianhydride A and dianhydride 6F are soluble also in methylene chloride, carbon tetrachloride and THF. The T_g values of the polyimides are 180–380 °C and their 10% weight loss temperatures 500–550 °C, indicating large ‘windows’ between glass transition and degradation temperatures.

Polymers obtained using 3,5-diaminodiphenyl ether may be considered as *m*-phenylenediamine-based polyimides containing phenoxy side groups. A comparison of these two polymer group properties has demonstrated that introduction of phenoxy substituents leads to an increase of polymer solubility and decrease of T_g indicating that phenoxy side groups behave as chemical plasticisers; this conclusion is in agreement with the literature [5, 27–31].

Table 5.3. Some properties of polyimides of the general formula:

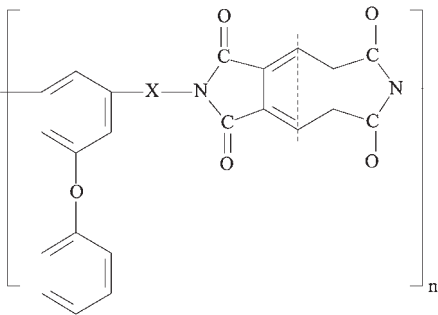
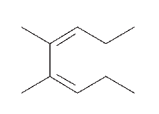
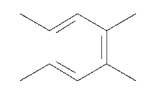
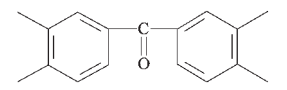
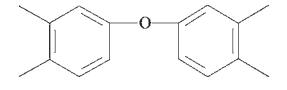
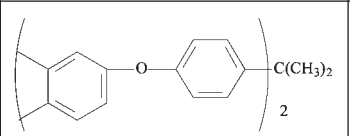
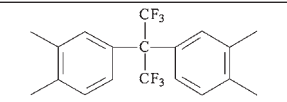
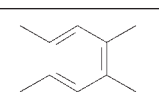
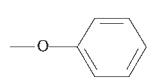
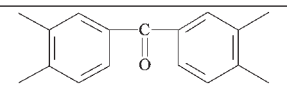
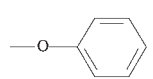
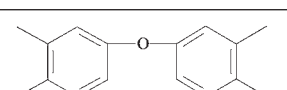
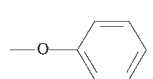
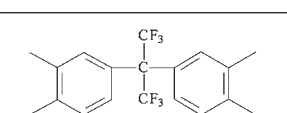
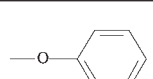
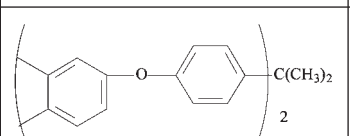
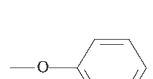
							
<i>n</i>	-X	-Y-	η_{red} (NMP 0.5%, 25 °C), dl/g	ϵ	RI	T_g , °C	T_{degr} , °C
1	-F		0.84	2.94	1.53	265	420
1	-F		0.83	3.02	1.58	230	430
1	-F	-O-	0.37	3.23	1.57	260	425
2	-H		0.58	2.89	1.52	215	410
2	-H		1.39	2.97	1.58	220	430
2	-H	-O-	1.55	3.14	1.56	220	410
4	-H		1.13	2.78	1.50	184	400
4	-H		1.56	2.88	1.55	256	425
4	-H	-O-	0.57	2.97	1.53	255	405
6	-H		0.86	2.70	1.48	180	400
6	-H		0.92	2.80	1.53	155	425
6	-H	-O-	0.45	2.85	1.51	165	405

T_g : Glass transition temperatures determined using thermomechanical method.
 T_{degr} : 10% weight loss temperature determined using TGA method (air, $\Delta T = 4.5$ °C/min).



Scheme 5.3

Table 5.4. Some properties of polyimides of the general formula:

						
	-X-	η_{red} (NMP, 0.5%, 25 °C), dl/g	T_g , °C	$T_{10\%}$, °C	Solubility	
					NMP	<i>m</i> -Cresol
	—	0.66 ^a	380	550	ins	ins
	—	0.35 15,000 ^b	260	530	s	s
	—	0.83 48,000 ^b	245	540	s	s
	—	0.30 44,000 ^b	180	500	s	s
	—	0.70	260	530	s	s
		0.32 ^a	278	550	ins	ins
		0.58 ^a	230	510	s (150 °C)	ps
		0.47	220	520	s	s
		0.31	235	510	s	s
		0.60	215	525	s	s
^a Viscosity of polyamic acid. ^b M_w , measured using sedimentation method in NMP. ins: insoluble; s: soluble; ps: partially soluble.						

Polyimides based on 1-amino-3-phenoxy-5-(4-aminophenoxy)-benzene and such dianhydrides as dianhydride of diphenyloxide-3,3',4,4'-tetracarboxylic acid, dianhydride A and dianhydride 6F are soluble in NMP, dimethylformamide (DMF), *m*-cresol, THF and chloroform. The polyimide based on benzophenone-3,3',4,4'-tetracarboxylic acid dianhydride is partially soluble in *m*-cresol and NMP; it is insoluble in chloroform, THF and DMF. Polypyromellitimide is insoluble in all the solvents tested.

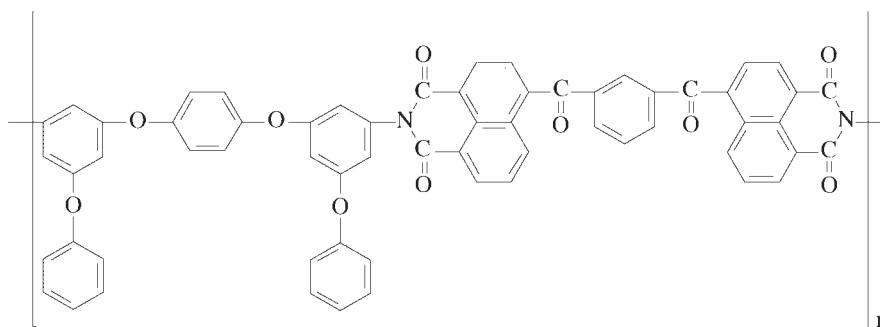
The properties of the polyimides based on bis(3-amino-5-phenoxy)-diphenyl ethers of hydroquinone and bis-phenols are listed in Table 5.5. As can be seen from the table, all polyimides – with the exception of polypyromellitimide based on bis(3-amino-5-phenoxy)-diphenyl ether of hydroquinone – are soluble in organic solvents (NMP, DMF, *m*-cresol, THF, chloroform and even butyrolactone (BL) and cyclohexanone (CH)). The values of η_{red} of the polyimide solutions in NMP were between 0.22 and 10 dl/g, the highest value corresponding to $M_w = 77,000$ (measured using sedimentation method in NMP). Some of the polyimides demonstrate good film-forming properties. All polyimides listed in Table 5.5 demonstrate low T_g (165–213 °C) and T_{degr} ($T_{10\%} = 470\text{--}550$ °C), indicating their processability to form shaped articles.

Comparisons of polyimides based on different diamines obtained (Tables 5.4 and 5.5) indicate that the best solubility is typical for the polymers based on bis(3-amino-5-phenoxy)-diphenyl ethers of bis-phenols. For these polymers the lowest T_g values are also typical.

In addition to the polyimides containing five-membered imide rings (polyphthalimides), polyimides containing six-membered naphthylimide cycles (polynaphthylimides and polyperyleneimides) have been synthesised. These polymers are known to be more stable – hydrolytically and thermally – than polyphthalimides [32–36].

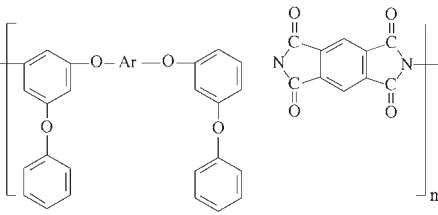
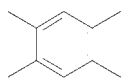
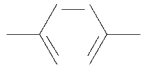
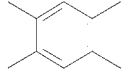
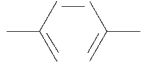
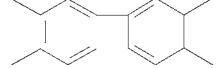
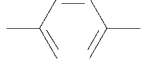
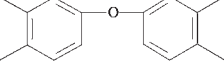
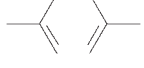
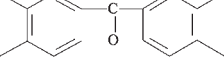
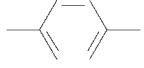
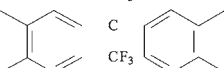
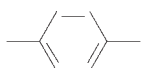
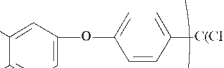
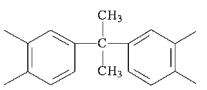
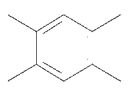
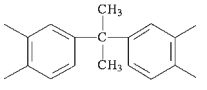
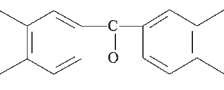
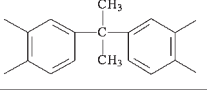
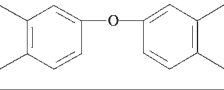
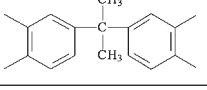
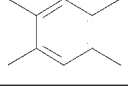
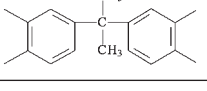
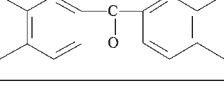
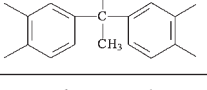
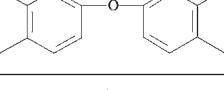
Syntheses of phenoxy-substituted polynaphthylimides and polyperyleneimides were carried out in accordance with Scheme 5.4 [37, 38]. All polycondensation reactions were carried out under high-temperature solution polycondensation conditions in phenolic solvents (*m*-cresol, *m*- or *p*-chlorophenols) using benzimidazole and benzoic acid as catalysts. All the reactions proceeded homogeneously and led to the formation of deeply coloured polymers. General properties of the polymers are listed in Table 5.6.

As can be seen from the data in Table 5.6, some of the polymers obtained combine solubility in organic solvents with excellent thermal properties. In some cases, the solubility of the polymers is very good. Thus, the polynaphthylimide of formula:

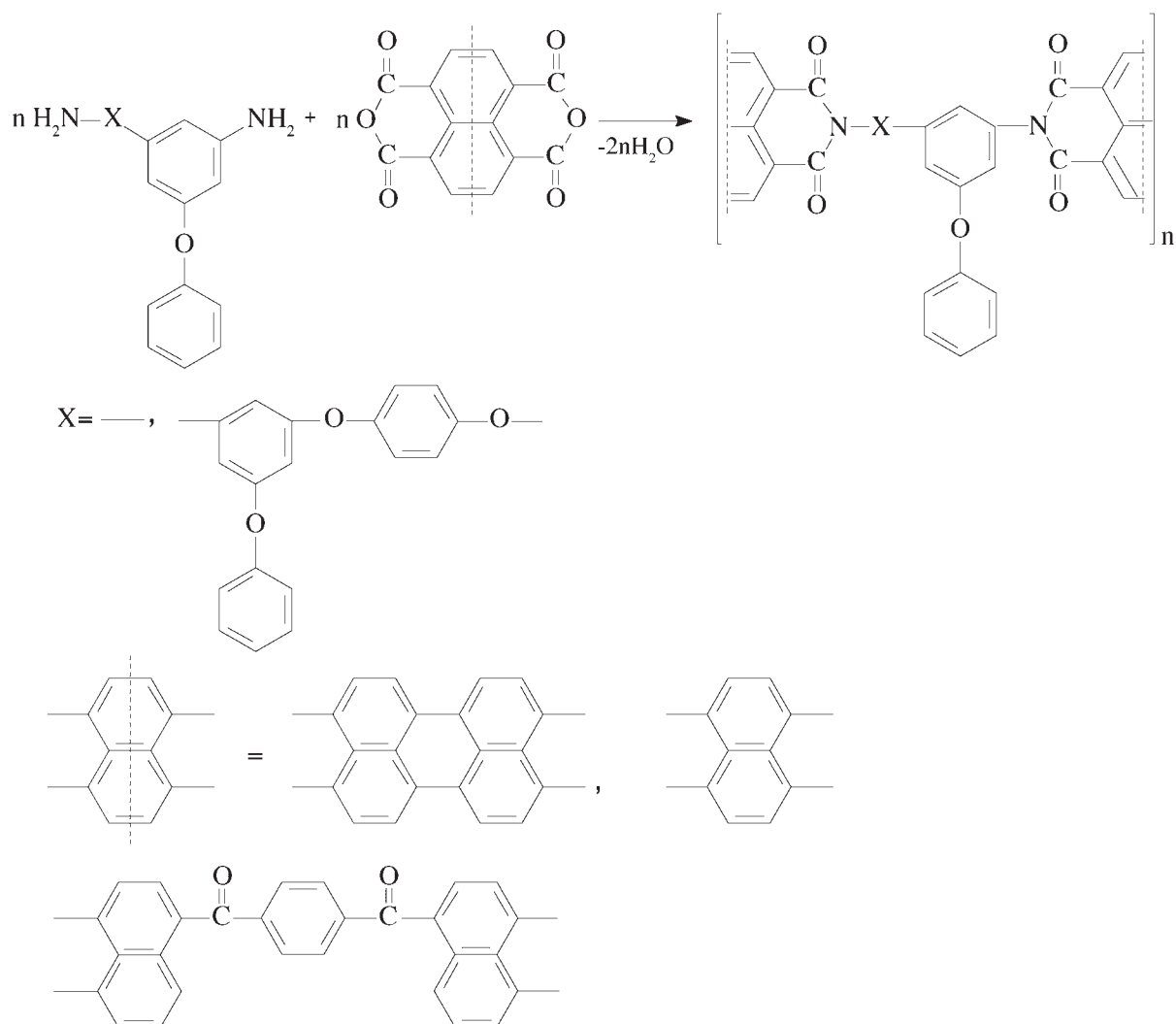


is soluble not only in NMP and a mixture of TCE and phenol (3:1), but also in DMF, CHCl_3 and *N,N*-dimethylacetamide (partially). Improved solubility of this polynaphthylimide when compared with polymers based on the same dianhydride and common aromatic diamines [35, 39] demonstrates the influence of the bis(3-amino-5-phenoxy)-diphenyl ether of hydroquinone structure on the solubility of the polymers.

Table 5.5. Properties of polyimides of the general formula:

						
-Ar-		η_{red} (NMP, 0.5%, 25 °C), cm ³ /g	T_g , °C	$T_{10\%}$, °C	Solubility	
					BL	CH
		—	210	520	ins	ins
		0.37	213	550	ins	ins
		0.67 $M_w = 47,000^a$	170	520	ins	ins
		10 $M_w = 77,000^a$	190	520	ins	ins
		0.65	188	500	s	s
		0.95	205	470	s	s
		0.42	195	470	ins	ins
		0.59	165	500	s	s
		0.50	165	490	s	s
		0.22	200	500	ins	ins
		0.34	197	480	s	s
		0.26	182	510	s	s

BL, butyrolactone; CH, cyclohexanone.
^a Measured using sedimentation method in NMP.



Scheme 5.4

Polyimides containing phenylsulfide and phenylsulfone side groups [40, 41] were obtained in accordance with **Scheme 5.5**. General properties of the polyimides obtained are listed in **Table 5.7**.

Comparison of the properties of the polyimides listed in **Table 5.7** demonstrates that polyimides based on 3,5-diaminodiphenylsulfone have much lower reduced viscosity when compared with the related polyimide based on 3,5-diaminodiphenylsulfide. This difference is probably due to the negative influence of the electron-withdrawing phenylsulfone group on the nucleophilic reactivity of the amino groups.

Polyimides based on 3,5-diaminodiphenylsulfide demonstrate that solubility in organic solvents strongly depends on the nature of the dianhydride used: polymers based on dianhydride 6F and dianhydride A are soluble in NMP, chloroform and acetone; polyimides based on diphenyloxide-3,3',4,4'-tetracarboxylic and benzophenone-3,3',4,4'-tetracarboxylic acid dianhydrides are soluble in NMP only. Polyimides demonstrate high η_{red} in NMP (0.79–1.20 dl/g) and moderate (210–250 °C) T_g values combined with high (400–460 °C) T_{degr} .

Incorporation of additional methyl groups in such polyimides was realised using 2-methyl-3,5-diaminodiphenylsulfide as starting compound [42, 43].

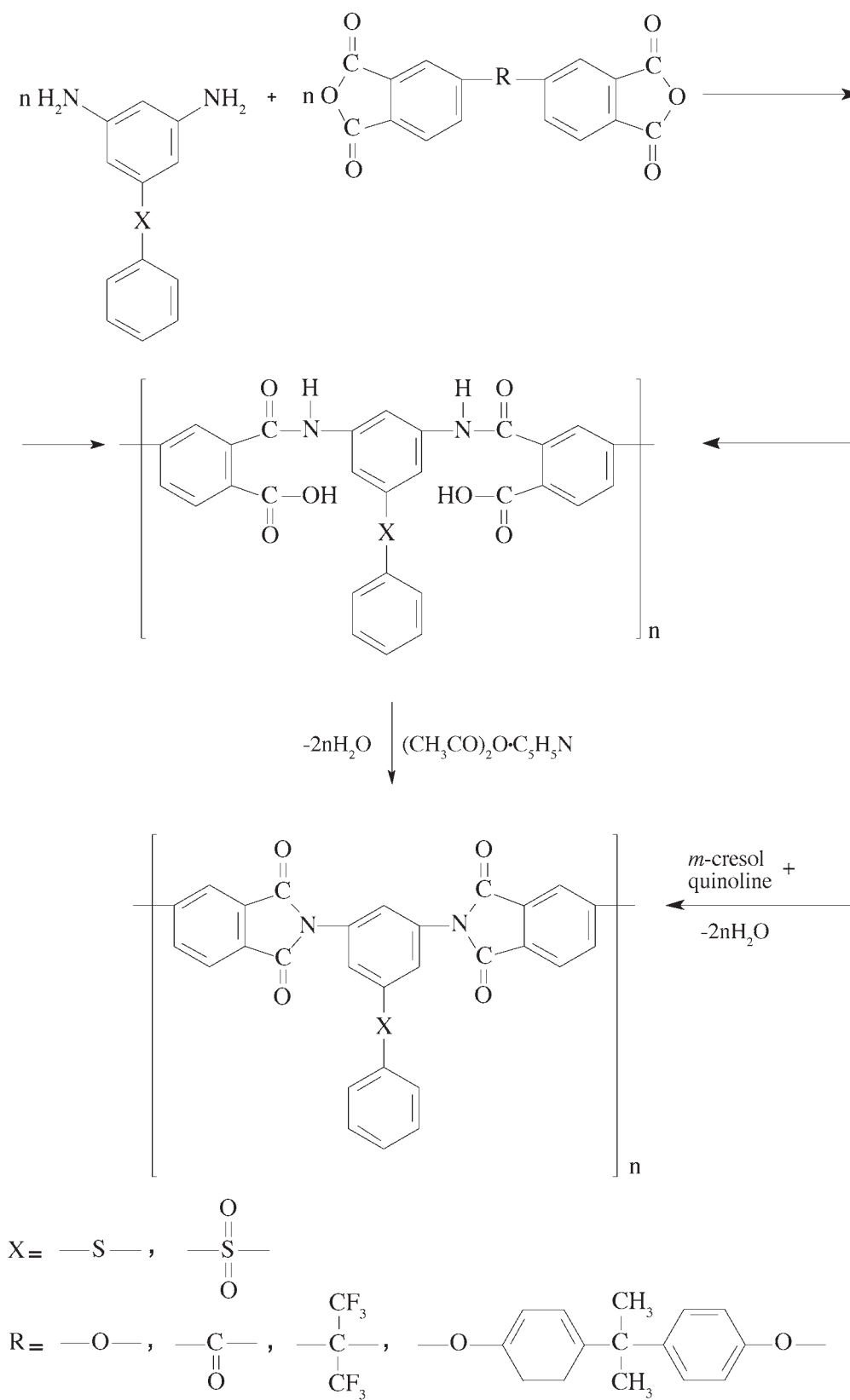
Table 5.6. Properties of polynaphthylimides and polyperylenimides of the general formula:

-X-		η_{red} (TCE/ phenol), dl/g	T_g , °C	T_{degr} (5%), °C	Solubility			
					NMP	TCE/ phenol	DMF	CHCl ₃
—		0.23	-	-	ins	s	ins	ins
—		0.20	—	500	s	s	ins	ins
—		0.89	315	470	ps	s	ins	ins
		0.23	—	475	ps	s	ins	ins
		0.37	260	480	s	s	s	ins
		0.45	250	480	s	s	s	s

s: soluble; ins: insoluble; ps: partially soluble.

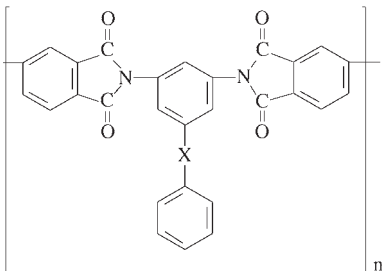
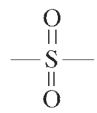

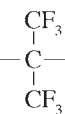
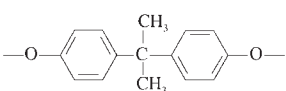
Interaction of 2-methyl-3,5-diaminodiphenylsulfide with aromatic tetracarboxylic acid dianhydrides was carried out in accordance with **Scheme 5.6**. Synthesis of the polyimides was carried out using two general procedures:

- Room temperature interaction of the diamines and tetracarboxylic acid dianhydrides, in NMP, leading to the formation of poly(*o*-carboxy)-amides followed by catalytic imidisation of these polymers with pyridine–acetic anhydride complex.
- High-temperature (160–180 °C) polycyclocondensation of the starting monomers in *m*-cresol, using quinoline as catalyst. In almost all cases polyimides obtained in *m*-cresol demonstrated higher solution viscosities than the same polymers synthesised in NMP.



Scheme 5.5

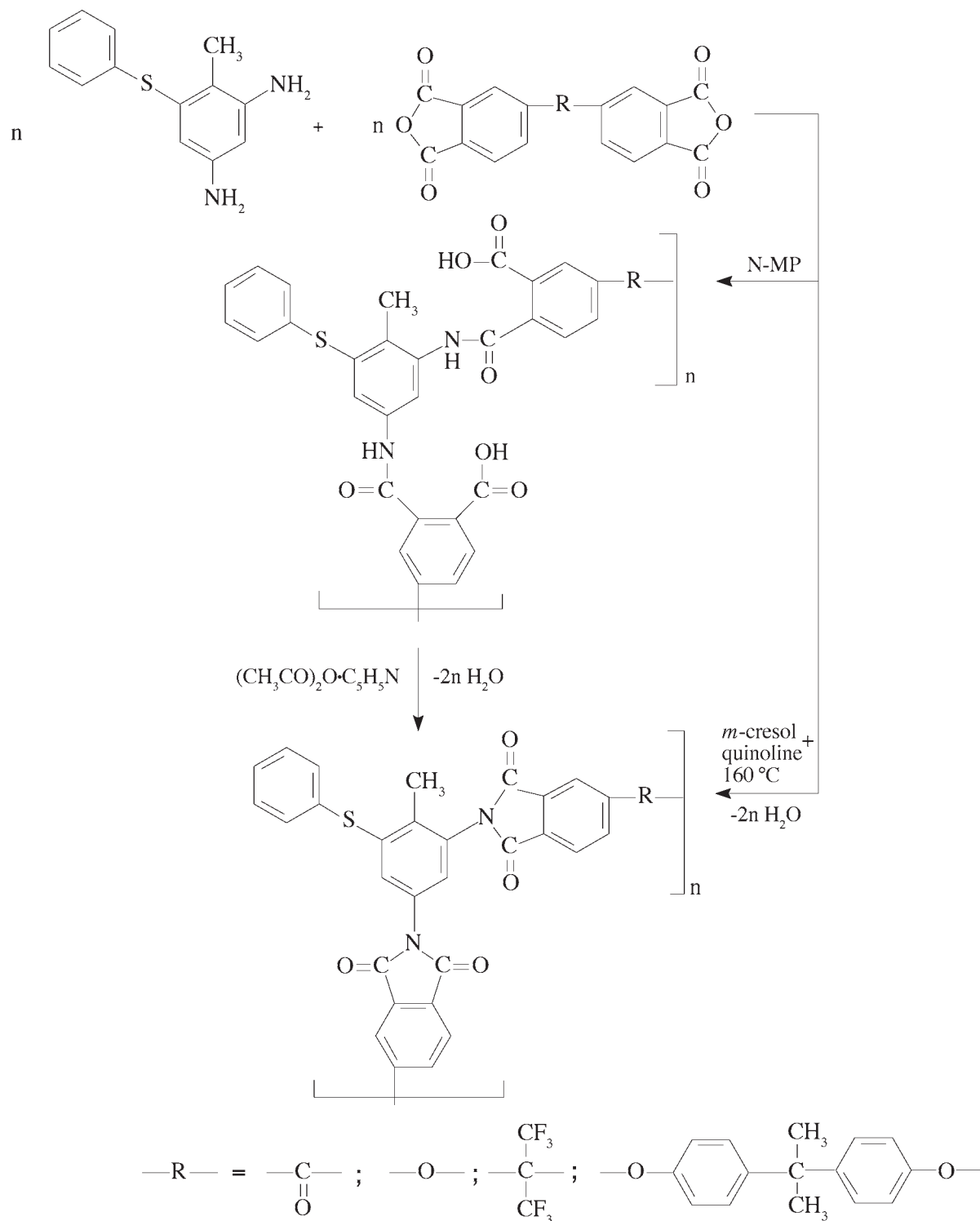
Table 5.7. Some properties of polyimides of the general formula:

								
-X-	-R-	η_{red} (25 °C), dl/g	$T_{10\%}$, °C	T_g , °C	Solubility			
					NMP	THF	CHCl ₃	Acetone
	-O-	0.25	420	268	s	ins	ins	ins
-S-	-O-	1.20	400	240	s	ins	ins	ins
-S-		0.90	460	250	s	ins	ins	ins
-S-		0.79	415	220	s	s	ins	s
-S-		0.87	425	210	s	s	s	ins

The general properties of the polyimides obtained (calculated and experimentally determined) are given in Table 5.8.

Comparison of these properties with the properties of the polyimides prepared on the basis of 3,5-diaminodiphenyl sulfide [40, 39] indicates that polyimides containing additional methyl groups demonstrate better solubility. All polyimides tested show solubility in NMP, DMF and *m*-cresol. Moreover, the polyimide based on dianhydride 6F shows solubility in THF, cyclohexanone, methylene chloride, butyrolactone and even acetone. The polyimides based on dianhydride A exhibit almost the same solubility. These polymers form transparent films when cast from chloroform solutions. The T_g of the synthesised polyimides lie in the range 250–285 °C. These values are somewhat higher than those of polyimides lacking methyl groups. In contrast, the T_{degr} of polyimides based on 3,5-diaminodiphenyl sulfide are lower (310–370 °C) than those of polyimides lacking methyl groups [41, 42].

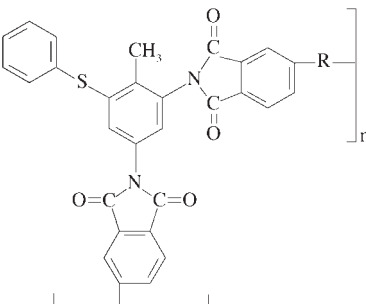


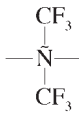
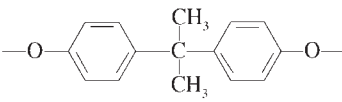
Synthesis of polyimides containing benzothiazole-2-sulfide groups was carried out using high-temperature polycyclocondensation in *m*-cresol in accordance with Scheme 5.7 [41, 44]. All the polyimide synthesis reactions were homogeneous and yielded polymers having reduced viscosities $\eta_{\text{red}} = 0.29\text{--}0.42$ dl/g, $T_g = 215\text{--}265$ °C and 10% weight loss temperature = 325–400 °C (Table 5.9).



Scheme 5.6

All the resulting polyimides were soluble in NMP; polyimides based on dianhydride A were also soluble in THF, while polyimides derived from dianhydride 6F showed solubility in THF and chloroform. A positive influence of benzothiazole-2-yl side groups on polymer solubility was also reported in the literature [45, 46].

Table 5.8. Calculated and experimentally determined properties of polyimides of the general formula:

							
-R-	η_{red} , 25 °C, dl/g	T_g , °C/ T_g , °C ^a	Solubility		CTE	ϵ	RI
			CHCl ₃	NMP			
	1.10	285/288	ins	s	1.71	3.27	1.64
	0.69	275/262	s	s	1.79	3.25	1.64
	0.65	250/268	s	s	1.77	2.98	1.59
	0.80	250/225	s	s	1.92	3.05	1.65
CTE: coefficient of thermal expansion							

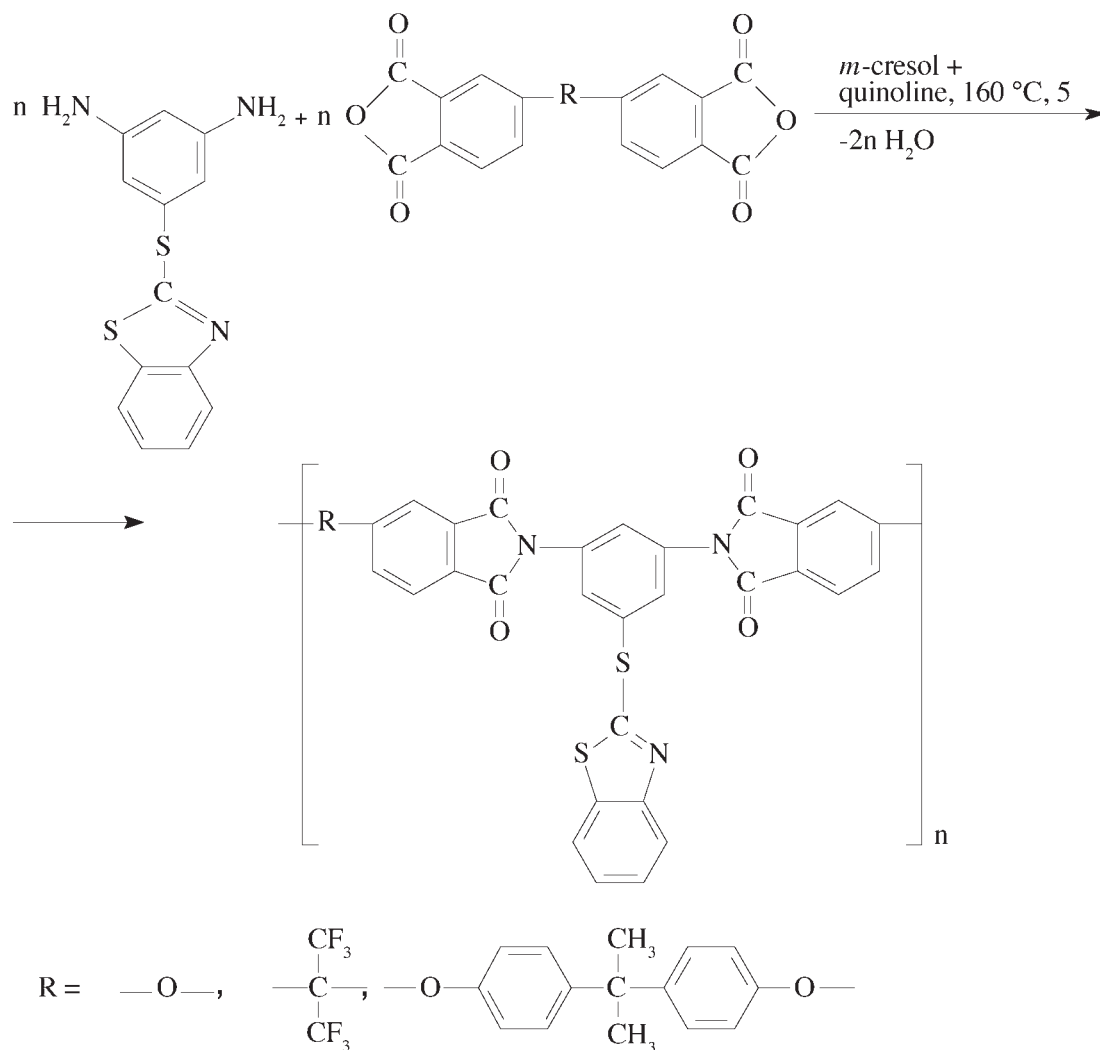
Polyimides containing *N*-phthalimido and methyl side groups were prepared by the interaction of 2,4-diamino-6-(*N*-phthalimido)-toluene with different aromatic tetracarboxylic acid dianhydrides [47] (Scheme 5.8).

2,4-Diamino-6-(*N*-phthalimido)-toluene was reacted with aromatic tetracarboxylic acids, 3,3',4,4'-tetracarboxydiphenyl ether, 3,3',4,4'-tetracarboxybenzophenone and dianhydrides, dianhydride 6F and dianhydride A, using high-temperature polycondensation in *m*-cresol with quinoline as a catalyst (Scheme 5.8).

The synthesis of polyimides proceeded under homogeneous conditions and led to the formation of products free (according to infrared spectroscopy) of noncyclised fragments. Some characteristics of the synthesised polyimides are listed in Table 5.10.

All the polyimides show solubility in NMP, *m*-cresol and BL. Moreover, all polyimides, except for that based on 3,3',4,4'-tetracarboxydiphenyl ether, are soluble in THF, chloroform and CH₂, while polyimides derived from dianhydride 6F also show solubility in acetone. This fact is explained by the presence of *N*-phthalimide and methyl substituents, *m*-phenylene fragments and hexafluoroisopropylidene groups, as well as by the mild conditions of the synthesis.

As demonstrated by differential scanning calorimetry (DSC) and thermomechanical measurements, the T_g of polyimides range from 275 to 360 °C; temperatures corresponding to a 10% weight loss



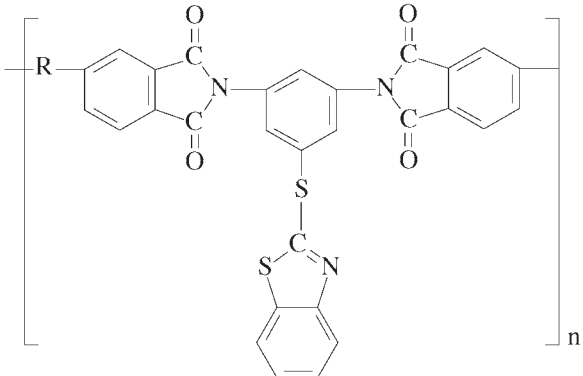
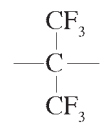
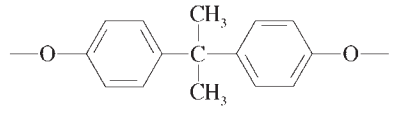
Scheme 5.7

vary in the range 415–465 °C (according to the thermogravimetric analysis data in air; $\Delta T = 4.5$ K/min). These results are summarised in **Table 5.10**.

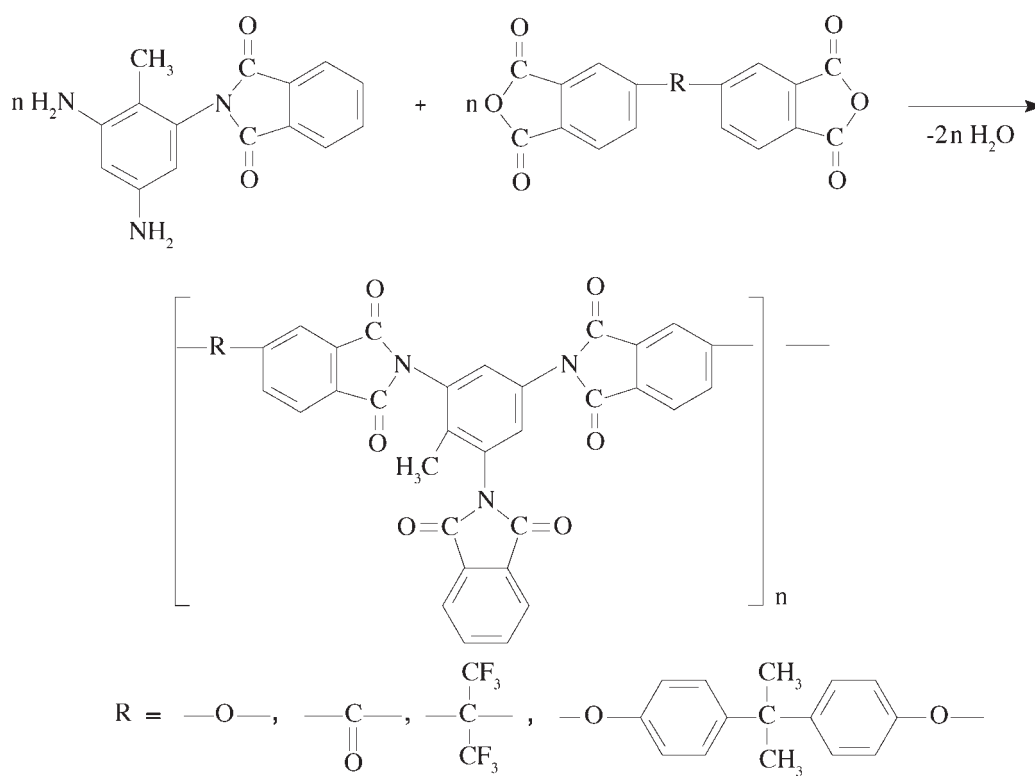
Polymers of different isomeric structures were prepared on the basis of 2,4,6-triaminotoluene (TAT) – the simplest TNT derivative [48]. As this compound is trifunctional, at least one amino group must be blocked before the polycondensation reaction to avoid gelation. Preparation of the polyimides was carried out using the following approaches:

- low-temperature treatment of TAT with equimolar amount of phthalic anhydride leading to the formation of isomeric monobenzoyl-TAT (mainly),
- low-temperature treatment of the monobenzoyl-TAT thus formed with equimolar amounts of bis(phthalic anhydrides), and
- chemical imidisation of the polyamic acids containing amic acid side groups leading to the target polyimides containing *N*-phthalimide and methyl side groups (**Scheme 5.9**).

Table 5.9. Some characteristics of polyimides of the general formula:

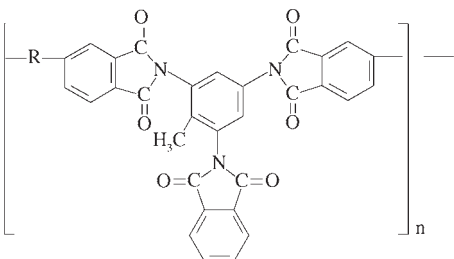
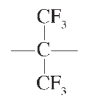
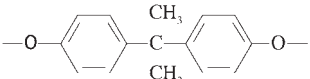
			
--R--	η_{red} (25 °C), dl/g	T_g , °C	$T_{10\%}^a$, °C
--O--	0.29	240	400
	0.34	265	400
	0.42	215	320

^a Dynamic TGA, in air; the rate of heating was 4.5 K/min.



Scheme 5.8

Table 5.10. Some characteristics of polyimides of the general formula:

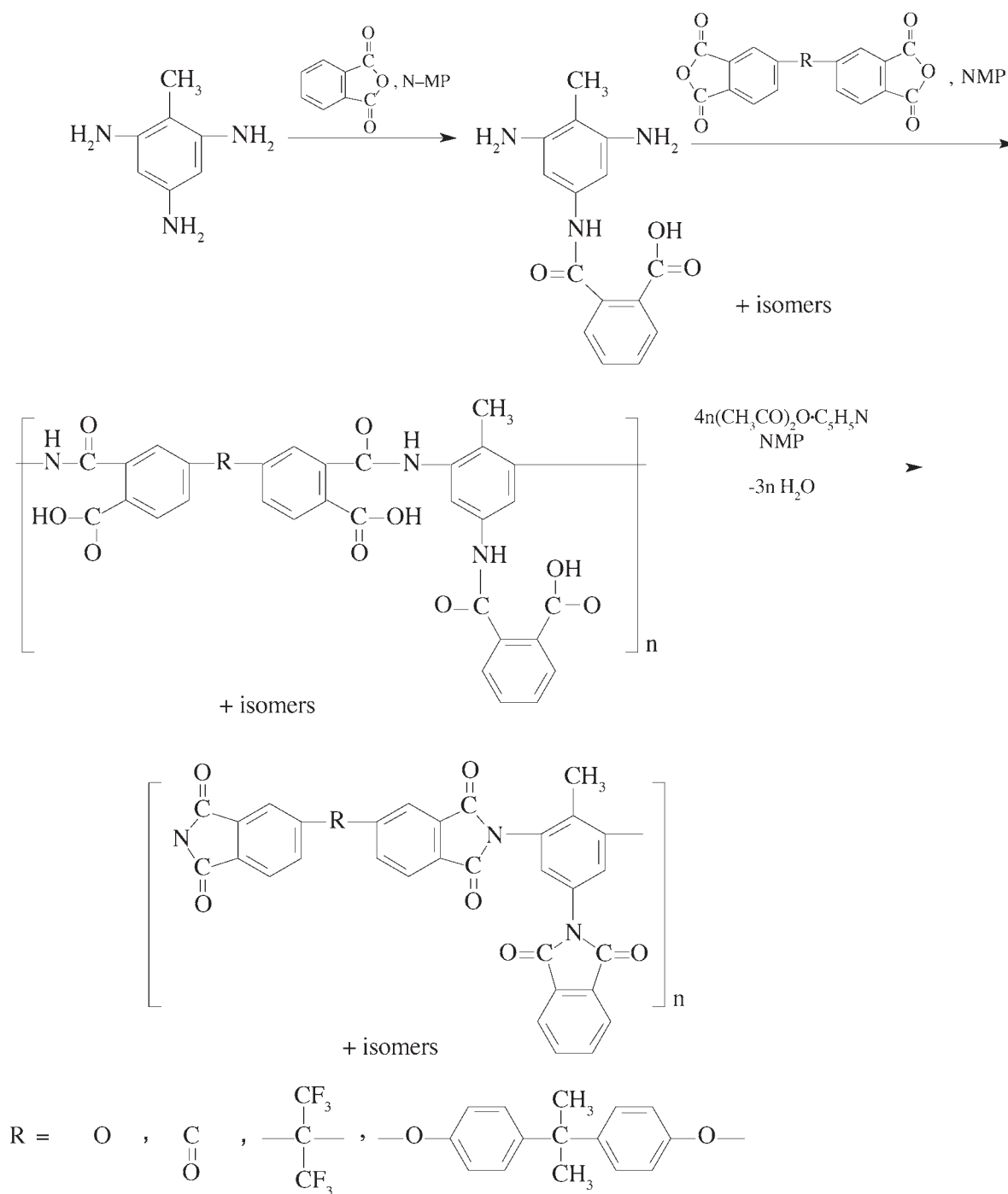
						
-R-	η_{red} (25 °C), dl/g	T_g , °C	$T_{10\%}$, °C	Solubility		
				Acetone	CHCl ₃	THF
—O—	0.18	330	430	ins	ins	ins
—C(=O)—	0.32	360	450	ins	ins	ins
	0.25	350	415	s	—	s
	0.37	275	465	ins	s	s

All stages of these polyimide syntheses proceeded homogeneously and led to the formation of organo-soluble polyimides free (infrared spectroscopy) of noncyclised units. General properties of the organo-soluble methyl- and *N*-phthalimide-substituted polyimides are given in **Table 5.11**.

All polyimides obtained dissolved readily in NMP, DMF and TCE/phenol (3:1). The good solubility of these polyimides is due to the presence of methyl and *N*-phthalimide side groups in their macromolecules, the presence of different isomers and mild catalytic imidisation conditions.

Aromatic polyimides containing perfluorotolyloxy side groups were prepared by the interaction of 3,5-diamino-4-methyl-2',3',5',6'-tetrafluoromethyldiphenyl ether with different aromatic tetracarboxylic acid dianhydrides [49] in accordance with **Scheme 5.10**. All polyimides shown in **Scheme 5.10** were prepared using high-temperature (160 °C, 4 hours) solution polycondensation in *m*-cresol using quinoline as catalyst. All reactions proceeded homogeneously leading to the formation of high molecular weight polyimides completely soluble in NMP, chloroform, acetone, etc. General properties of the polyimides obtained are listed in **Table 5.12**.

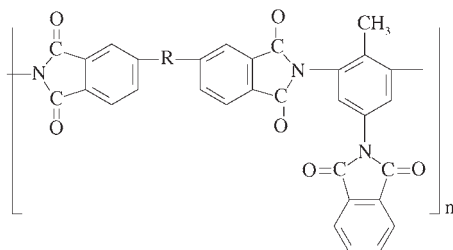
The glass transition temperatures of the polyimides are 195–250 °C; their 10% weight loss temperatures (dynamic thermogravimetric analysis, air, $\Delta T = 4.5$ °C/min) are 390–422 °C. Of particular interest are the dielectric constants of these polyimides. At a relative humidity of 50% these constants are 2.70–2.90 and are comparable with constants of the best fluorinated polyimides [21, 50–55]. The lowest dielectric constant (2.70) was observed for polyimide based on 6F dianhydride, containing the highest amount of fluorine. Thermal treatment of this polymer film at 280–290 °C for 1 hour led to a decrease (2.45) of dielectric constant due to the possible formation of nanofoams [56].



Scheme 5.9

Along with the synthesis of polyimides containing non-reactive substituents based on TNT derivatives, polyimides have been prepared containing functionalised side groups and, first of all, hydroxylic groups [57, 58]. In recent years, polyimides bearing free hydroxyl groups have attracted considerable attention [59–64]. Their ability to form hydrogen bonds leads to an increase in their glass transition temperatures, renders them soluble in amide solvents and enhances their moisture adsorption [61]. This latter factor opens the possibility of preparing membranes based on these polymers [61].

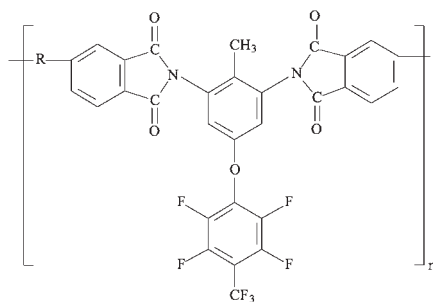
Table 5.11. General properties of aromatic polyimides of the general formula:



$-R-$	η_{red} (NMP, 25 °C), dl/g	M_w^a	T_g , °C	$T_{10\%}$, °C
$-\text{O}-$	0.30	105,000	340	400
$-\text{C}(=\text{O})-$	0.30	105,000	340	420
$-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$	0.28	-	350	400
$-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-$	0.17	-	270	410

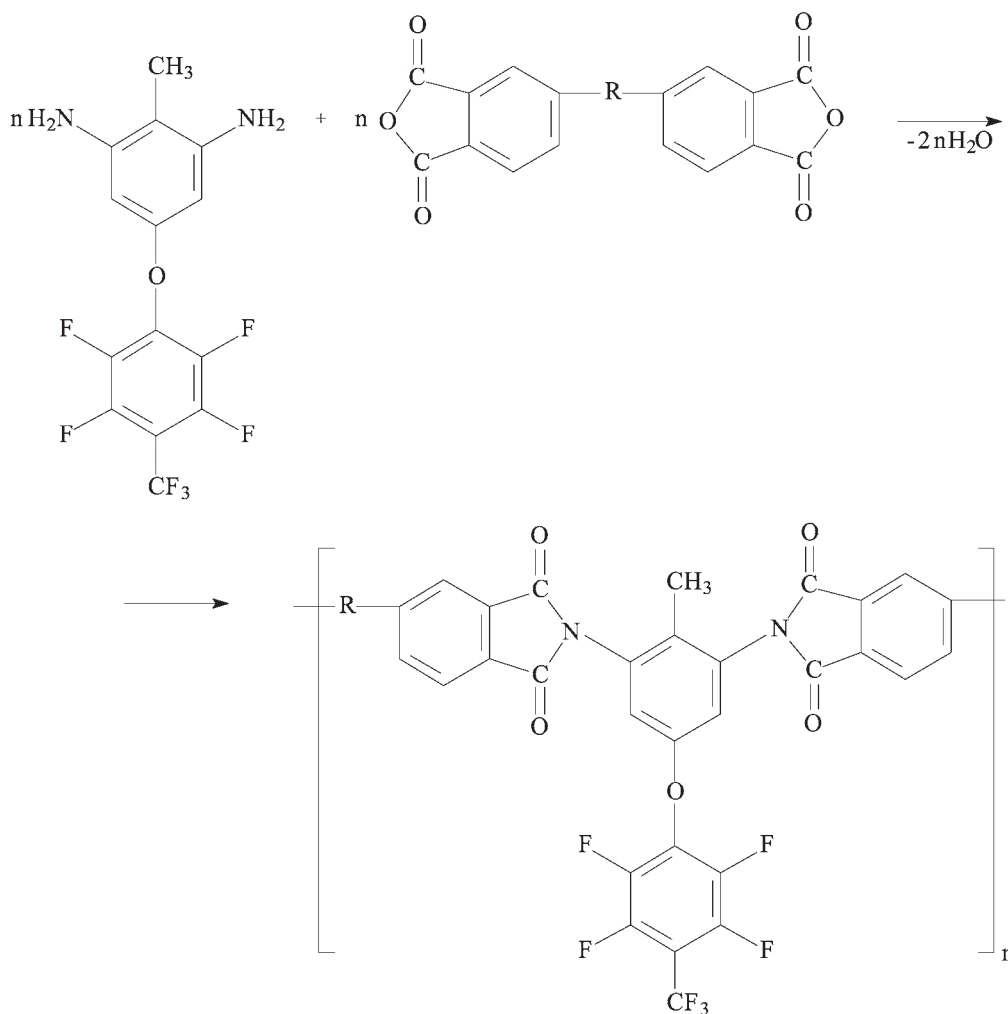
^a Molecular weights determined using sedimentation method in NMP.

Table 5.12. Some characteristics of polyimides of the general formula:



$-R-$	η_{red} (NMP, 25 °C), dl/g	T_g , °C	$T_{10\%}$, °C	ϵ (RH = 50%)
$-\text{O}-$	0.50	210	400	2.85
$-\text{C}(=\text{O})-$	0.40	230	390	2.90
$-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$	0.44	250	396	2.70
$-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-$	0.63	195	422	2.80

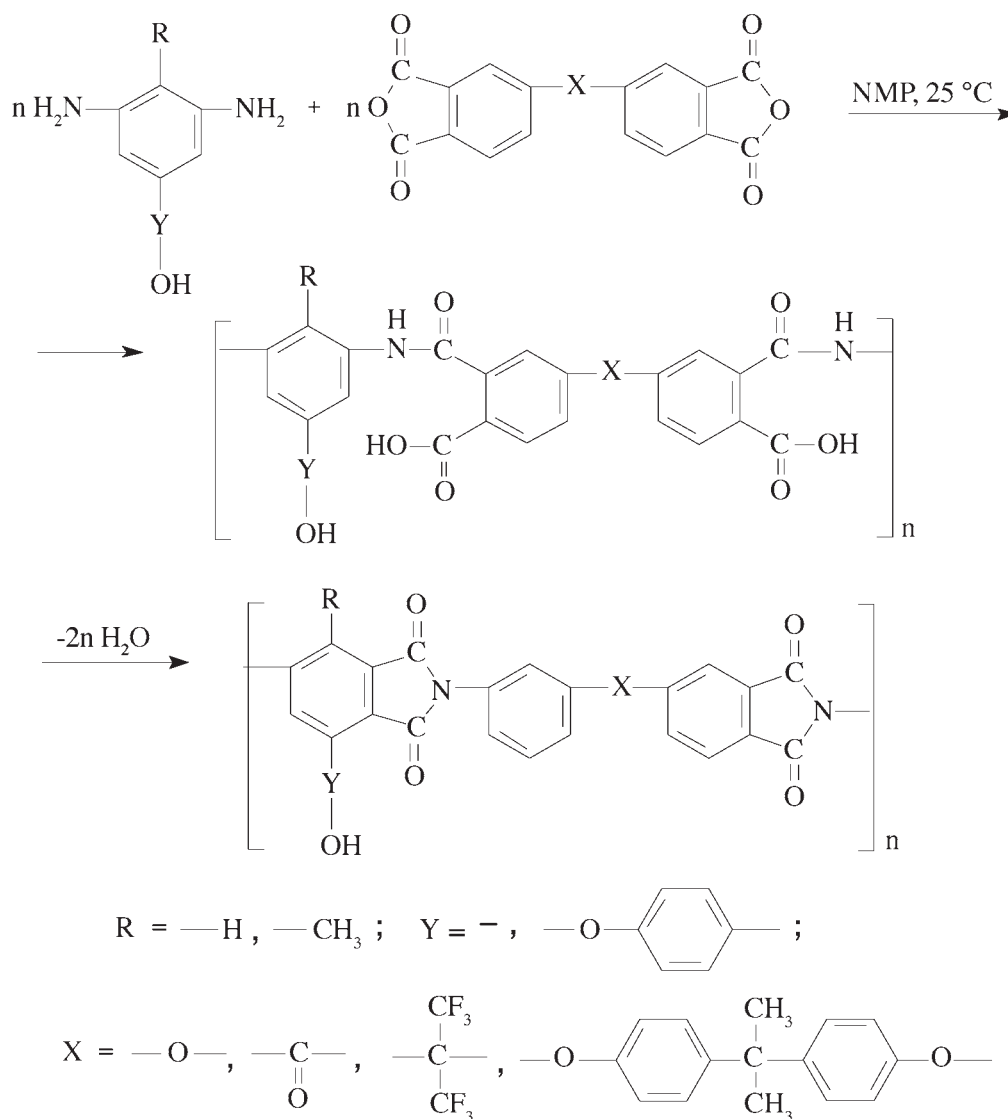
RH = Relative humidity.



Scheme 5.10

In addition, phenolic hydroxyl groups can be used as reactive sites to introduce other side groups: unsaturated substituents capable of forming ‘crosslinked’ structures [62], chromophores imparting nonlinear optical properties [65–67] and thermally unstable side groups, which can undergo thermal degradation to form ‘nanofoams’ exhibiting low dielectric permittivity [55–68].

Polyimides based on 3,5-diamino-4'-hydroxydiphenyl ether, 2,6-diamino-*p*-cresol and tetracarboxylic acid dianhydrides were prepared according to **Scheme 5.11**. Polyimides were synthesised via a two-stage route. In the first stage, PCA were prepared by the mild ($25\text{ }^\circ\text{C}$) reaction in NMP. To prevent acylation of hydroxyl groups of polyimides, the second stage, polycyclisation of PCA, was carried out without imidisation catalysts, for example, a pyridine–acetic anhydride complex. After toluene was added to the reaction solutions of PCA (for azeotropic distillation of water), the temperature was raised to $180 \pm 10\text{ }^\circ\text{C}$, and the solutions were allowed to stand for $6 \pm 1\text{ h}$. Note that, recently, this method for the synthesis of polyimides has received wide acceptance [27, 68, 69]. For all aromatic tetracarboxylic acid dianhydrides the reactions of PCA cyclisation were homogeneous and yielded polyimides with moderate viscosities (**Table 5.13**) and high cyclisation degrees.



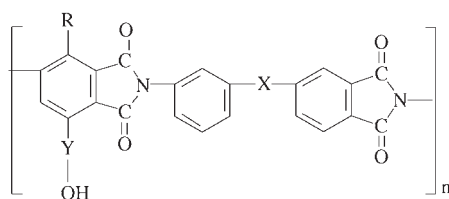
Scheme 5.11

All the synthesised polyimides are amorphous polymers with T_g in the range 223–320 °C, which is typical for flexible-chain polyimides [70], and their T_{degr} lie in the range 350–439 °C (Table 5.13). The polyimides are soluble (Table 5.13), the polymers based on the dianhydride of 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2,2-bis(3,4-dicarboxyphenyl)-propane showing the highest solubility.

Polyimides based on 2,6-diamino-*p*-cresol were acylated with acryloylchloride [71, 72] to impart photosensitivity to these polymers. The acylation was carried out in accordance with Scheme 5.12. The extent of esterification of hydroxyl groups, as determined by $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy, ranged from 60 to 40% for various polyimides (Table 5.14).

All the acylated polyimides retained solubility in organic solvents. This gave us reason to believe that photopolymerisation via the double bonds of polyimides could be conducted by the method of differential scanning photocalorimetry. This method, which is widely covered in the literature [73–76], is based on the principle that heat released during any reaction can be measured.

Table 5.13. Some characteristics of polyimides of the general formula:

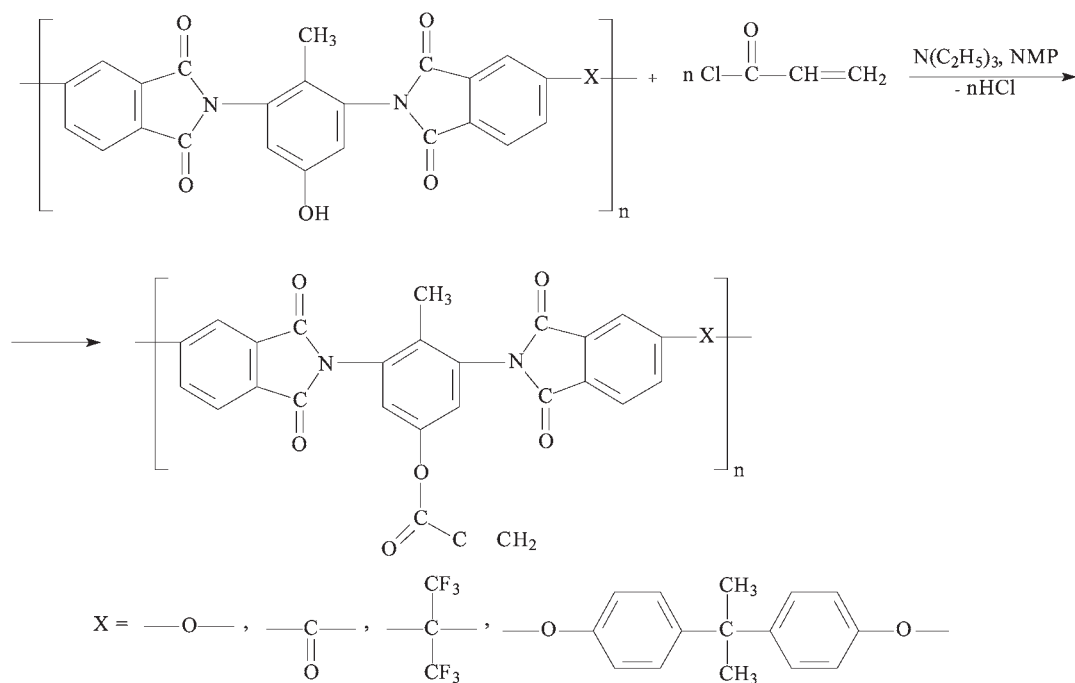


-R	-Y-	-X-	η_{red} (NMP, 25 °C), dl/g	T_g , °C	$T_{10\%}$, °C	Solubility		
						NMP	DMF	DMSO
-H			0.12	251	425	s	sw	s
-H			0.58	277	439	s	sw	sw
-H			0.28	282	427	s	s	s
-H			0.46	223	378	s	s	s
-CH ₃	-		0.66	320	350	s	s	s
-CH ₃			0.80	360	390	s	s	
-CH ₃			0.44	370	390	s	s	s
-CH ₃			0.67	248	400	s	s	s

s: soluble; sw: swelling
DMSO: dimethylsulfoxide

As a radical photoinitiator, we used 2-hydroxyisopropyl phenyl ketone (DAROCUR 1173; Ciba-Geigy), taken in an amount of 3 wt% based on polyimide (Scheme 5.13). The pattern of an exotherm obtained for the 1% solution of the polyimide ($-X- = -O-$), the high value of polymerisation enthalpy (352.4 J/g) and the short times of attaining the maximum peak (4.4 s) and the induction time (2.4 s) allow us to consider that this polyimide to be rather reactive from the point of view of polymerisation and formation of a crosslinked structure.

The increased activity of the polymer in photocrosslinking is apparently due to the maximum, in this row, extent of esterification of hydroxyl protons of the starting polyimide, as well as higher, compared to the other polyimides, chain flexibility due to the presence of an oxygen 'bridge'.

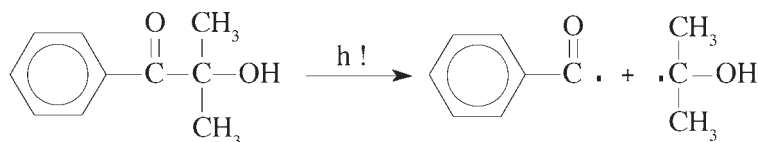


Scheme 5.12

Table 5.14. Extent of esterification and solubility of polyimides of the general formula:

<div style="text-align: center;"> </div>				
-X-	Extent of esterification, %	Solubility		
		NMP	BL	CH
—O—	60	s	s	ins
—C(=O)—	50	s	s	ins
—C(CF ₃) ₂ —	45	s	s	s
—O—C ₆ H ₄ —C(CH ₃) ₂ —C ₆ H ₄ —O—	40	s	s	s

s: soluble, ins: insoluble



Scheme 5.13

References

1. N.A. Adrova, M.I. Bessonov, L.A. Layus and A.P. Rudakov, *Polyimides: A New Class of Thermally Stable Polymers*, Nauka, Leningrad, Russia, 1968.
2. M.I. Bessonov, M.M. Koton, V.V. Kudryavtsev and L.A. Layus, *Polyimides: A Class of Thermally Stable Polymers*, Nauka, Leningrad, Russia, 1983.
3. C.E. Sroog, *Progress in Polymer Science*, 1991, **16**, 4, 561.
4. V.V. Korshak, A.L. Rusanov, G.V. Kazakova, N.S. Zabel'nikov and G.S. Matvelashvili, *Vysokomolekulyarnye Soedineniya Series A*, 1988, **30**, 1795.
5. F.W. Harris and L.H. Lanier in *Structure-Solubility Relationships in Polymers*, Ed., F.W. Harris and R.B. Seymour, Academic Press, New York, NY, USA, 1977, p.193.
6. A.L. Rusanov, L.G. Komarova, A.M. Trushkin, S.A. Shevelev, M.D. Dutov, O.V. Serushkina and A.M. Andrievskii, *Polymer Science, Series B*, 1993, **35**, 974.
7. V.V. Korshak, *Khimicheskoe Stroenie i Temperaturnye Kharakteristiki Polymerov [Chemical Structure and Thermal Characteristics of Polymers]*, Nauka, Moscow, Russia, 1970. [in Russian]
8. A.L. Rusanov, L.G. Komarova, M.P. Prigozhina, A.A. Askadskiy and K. Müllen, *Polymer Science, Series B*, 2007, **49**, 5-6, 128.
9. S.A. Shevelev, M.D. Dutov, M.A. Korolev, O.Y. Sapozhnikov, A.L. Rusanov, L.G. Komarova, M.P. Prigozhina and A.A. Askadskii, *Polymer Preprints*, 1998, **39**, 2, 851.
10. A.L. Rusanov, L.G. Komarova, M.P. Prigozhina, S.A. Shevelev, M.D. Dutov, M.A. Korolev and O.Y. Sapozhnikov, *High Performance Polymers*, 1999, **11**, 4, 395.
11. A.L. Rusanov, L.G. Komarova, M.P. Prigozhina, A.A. Askadskii, V.V. Kazantseva, S.A. Shevelev, M.D. Dutov, M.A. Korolev and O.Y. Sapozhnikov, *Polymer Science, Series B*, 1999, **41**, 7-8, 238.
12. A.L. Rusanov, L.G. Komarova, M.P. Prigozhina, A.A. Askadskiy, S.A. Shevelev, M.D. Dutov, M.A. Korolev and O.Yu. Sapozhnikov in *Polyimides and High Performance Polymers*, Eds., M.J.M. Abadie and B. Sillion, Elsevier Publishers, Amsterdam, The Netherlands, 1991, p.89.
13. *Polyimides: Materials, Chemistry and Characterization*, Eds., C. Feger, M.M. Khojasteh and J.E. McGrath, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 1989.

14. *Polyimides*, Eds., D. Wilson, H.D. Stenzenberger and P.M. Hergenrother, Chapman and Hall, New York, NY, USA, 1990.
 15. *Polyimides and other High Temperature Polymers*, Eds., M.J.M. Abadie and B. Sillion, Elsevier Publishers, Amsterdam, The Netherlands, 1991.
 16. *Polyimides: Fundamentals and Applications*, Eds., M.K. Ghosh and K.L. Mittal, Marcel Dekker, New York, NY, USA, 1996.
 17. D.L. Goff, E.L. Yuan, H. Long and H.J. Neuhaus in *Polymers for Electronic Packaging and Interconnection*, Eds., J.H. Lupinski and R.S. Moore, ACS Symposium Series no.407, American Chemical Society, Washington, DC, USA, 1989, p.93.
 18. A.K. St Clair, T.L. St Clair and K.I. Shevket, *Polymeric Materials Science and Engineering*, 1984, **51**, 62.
 19. S. Sasaki and S. Nishi in *Polyimides: Fundamentals and Applications*, Eds., M.K. Ghosh and K.L. Mittal, Marcel Dekker, New York, NY, USA, 1996, p.71.
 20. A.K. St Clair, T.L. St Clair and E.N. Smith in *Structure–Solubility Relationships in Polymers*, Eds., F.W. Harris and R.B. Seymour, Academic Press, New York, NY, USA, 1977, p.199.
 21. A.L. Rusanov, T.A. Stadnik and K. Müllen, *Russian Chemical Reviews*, 1999, **68**, 8, 685, 760.
 22. A.L. Rusanov, L.G. Komarova, M.P. Prigozhina, T.S. Sheveleva, A.A. Askadskii, K.A. Bychko, S.A. Shevelev, M.D. Dutov, I.A. Vatsadze and O.V. Serushkina, *Polymer Science, Series A*, 1996, **38**, 9, 942.
 23. A.L. Rusanov, L.G. Komarova, M.P. Prigozhina, T.S. Sheveleva, A.A. Askadskii, S.A. Shevelev, M.D. Dutov and I.A. Vatsadze, *Polymer Science, Series B*, 1996, **38**, 11-12, 481.
 24. A.L. Rusanov, L.G. Komarova, M.P. Prigozhina, T.S. Sheveleva, A.I. Solomatina, S.A. Shevelev, M.D. Dutov, I.A. Vatsadze and O.V. Serushkina, inventors; Institut Elementoorganicheskikh Soedinenij Ran and Institut Khimii Ran, assignees; RU 2072350C1, 1997.
 25. A.L. Rusanov, L.G. Komarova, M.P. Prigozhina, T.S. Sheveleva, A.A. Es'kov, S.A. Shevelev, M.D. Dutov and I.A. Vatsadze, *Polymer Science, Series B*, 1997, **39**, 9-10, 370.
 26. A.L. Rusanov, L.G. Komarova, T.S. Sheveleva, M.P. Prigozhina, S.A. Shevelev, M.D. Dutov, I.A. Vatsadze and O.V. Serushkina, *Reactive and Functional Polymers*, 1996, **30**, 1-3, 279.
 27. A.L. Rusanov, L.G. Komarova, T.S. Sheveleva, M.P. Prigozhina, S.A. Shevelev, M.D. Dutov and I.A. Vatsadze, *Macromolecular Symposium*, 1997, **122**, 123.
 28. D.J. Kumar, *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition*, 1984, **22**, 11, Part 2, 3439.
 29. F.W. Harris, S.L.C. Hsu and C.C. Tso, *ACS Polymer Preprints*, 1990, **31**, 1, 342.
 30. F.W. Harris, S-H. Lin, F. Li and S.Z.D. Cheng, *Polymer*, 1996, **37**, 22, 5049.
 31. K. Spiliopoulos and J.A. Mikroyannidis, *Polymer*, 1996, **37**, 15, 3331.
-

32. S. Tamai, W. Yamashita and A. Yamaguchi, *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition*, 1998, **36**, 6, 971.
 33. V.V. Korshak, A.L. Rusanov and I. Batirov, *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 1978, **240**, 88.
 34. A.L. Rusanov, *Russian Chemical Reviews*, 1992, **61**, 4, 466.
 35. A.L. Rusanov in *Polymer Synthesis*, Advances in Polymer Science, Series No.111, Springer Verlag, Berlin, Germany, 1994, p.115.
 36. A.L. Rusanov, L.B. Elshina, E.G. Bulycheva and K. Müllen, *Polymer Science, Series A*, 1999, **41**, 1, 2.
 37. A.L. Rusanov, L.B. Elshina, E.G. Bulycheva and K. Müllen, *Polymer Yearbook 18*, Eds., R.A. Pethrick and G. Zaikov, Rapra Technology, Shrewsbury, UK, 2003, p.7.
 38. A.L. Rusanov, V.A. Tartakovskiy, S.A. Shevelev, M.D. Dutov, I.A. Vatsadze, O.V. Serushkina, L.G. Komarova, M.P. Prigozhina, E.G. Bulycheva and L.B. Elshina, *Polymer*, 2000, **41**, 13, 5021.
 39. A.L. Rusanov, E.G. Bulycheva, L.B. Elshina, S.A. Shevelev, M.D. Dutov and I.A. Vatsadze, *Polymer Science, Series A*, 2000, **42**, 12, 1287.
 40. O.V. Serushkina, M.D. Dutov, O.Yu. Sapozhnikov, B.I. Ugrak and S.A. Shevelev, *Zhurnal Organicheskoi Khimii*, 2002, **38**, 4, 1819.
 41. A.L. Rusanov and E.G. Bulycheva, *Abstracts of Posters STEPI-2*, Montpellier, France, 1991, PI-12.
 42. A.L. Rusanov, M.P. Prigozhina, L.G. Komarova, T.S. Sheveleva, S.A. Shevelev, M.D. Dutov and O.V. Serushkina, *Polymer Science, Series A*, 1999, **41**, 1, 65.
 43. A.L. Rusanov, L.G. Komarova, T.S. Sheveleva, M.P. Prigozhina, S.A. Shevelev, M.D. Dutov and O.V. Serushkina in *Polyimides and High Performance Polymers*, Eds., M.J.M. Abadie and B. Sillion, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 2000, p.97.
 44. A.L. Rusanov, L.G. Komarova, M.P. Prigozhina, S.A. Shevelev, M.D. Dutov and O.V. Serushkina in *Polyimides and High Performance Polymers*, Eds., M.J.M. Abadie and B. Sillion, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 2003, p.63.
 45. A.L. Rusanov, L.G. Komarova, M.P. Prigozhina, S.A. Shevelev, M.D. Dutov and O.V. Serushkina, *Polymer Science, Series B*, 2000, **42**, 3-4, 101.
 46. A.E. Lozano, J.G. De la Campa, J. De Abajo and J. Preston, *Polymer*, 1994, **35**, 4, 872.
 47. A.L. Rusanov, L.G. Komarova, M.P. Prigozhina, S.A. Shevelev, V.I. Gulevskaya, A.K. Shakhnes, E.F. Litvin, L.M. Kozlova and V.Z. Sharf, *Polymer Science, Series B*, 2002, **44**, 7-8, 197, 1276.
 48. J.A. Mikroyannidis, *Macromolecules*, 1995, **28**, 15, 5177.
 49. A.L. Rusanov, L.G. Komarova, M.P. Prigozhina, A.A. Askadskii, S.A. Shevelev, A.K. Shakhnes, M.D. Dutov and O.V. Serushkina, *Polymer Science, Series B*, 2006, **48**, 7-8, 209.
-

50. A.L. Rusanov, L.G. Komarova and M.P. Prigozhina, *Polymer Science, Series B*, 2002, **44**, 11-12, 2228.
51. G. Maier, *Progress in Polymer Science*, 2001, **26**, 1, 3.
52. M. Bruma, J.W. Fitch and P.E. Cassidy, *Journal of Macromolecular Science C*, 1966, **36**, 1, 119.
53. A.K. St Clair, T.L. St Clair and W.S. Stemp in *Recent Advances in Polyimides: Characterization and Applications*, Eds., W. Weber and M. Gupta, Plenum Press, New York, NY, USA, 1987, p.16.
54. G. Hougham, G. Tesoro and J. Show in *Polyimides: Materials, Chemistry and Characterization*, Eds., C. Feger, M.M. Khojasteh and J.E. McGrath, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 1989, p.478.
55. P.S. Ho, J. Leu and W.W. Lee, in *Low Dielectric Constant Materials for IC Applications*, Eds., P.S. Ho, J. Leu and W.W. Lee, Series in Advanced Microelectronics Volume 9, Springer, New York, NY, USA, 2003.
56. Yu.I. Matveev and A.A. Askadskii, *Polymer Science, Series B*, 2003, **45**, 1707.
57. M.J.M. Abadie, I.V. Izri, T.S. Sheveleva, A.L. Rusanov, L.G. Komarova, Ya.S. Vygodskii, S.A. Shevelev, M.D. Dutov and I.A. Vatsadze in *Proceedings of STEPI-4, 4th European Technical Symposium on Polyimides and High Performance Polymers*, Eds., M.J.M. Abadie and B. Sillion, Montpellier, France, 1996, p.163.
58. M. Abadie, I. Izri-Zinina, T.S. Sheveleva, L.G. Komarova, A.L. Rusanov, Y.S. Vygodskii, S.A. Shevelev, M.D. Dutov and I.A. Vatsadze, *Polymer Science, Series A*, 1997, **39**, 6, 594.
59. D.N. Khanna and W.H. Mueller, *Polymer Engineering and Science*, 1989, **29**, 14, 954.
60. T. Omote, K. Koseki and T.Yamaoka, *Macromolecules*, 1990, **23**, 22, 4788.
61. Y. Oishi, M. Shirasaki, M-A. Kakimoto and Y. Imai, *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition*, 1993, **31**, 1, 293.
62. T. M. Moy and J.E. McGrath, *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition*, 1994, **32**, 10, 1903.
63. B-C. Ho, Y-S. Lin and Y-D. Lee, *Journal of Applied Polymer Science*, 1994, **53**, 11, 1513.
64. M. Ueda and T. Nakayama, *Polymer Preprints*, 1996, **37**, 1, 146.
65. H-S. Yu, T. Yamashita and K. Horie, *Macromolecules*, 1996, **29**, 4, 1144.
66. T-A. Chen, A.K-Y. Jen and Y. Cai, *Journal of the American Chemical Society*, 1995, **117**, 27, 7295.
67. T-A. Chen, A.K-Y. Jen and Y. Cai, *Macromolecules*, 1996, **29**, 2, 535.
68. C. Samyn, T. Verbiest and A. Persoons, *Macromolecular Rapid Communications*, 2000, **21**, 1, 1.

69. T.M. Moy, M. Konas, J.E. McGrath and E.K. Fields, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 1994, **32**, 12, 2377.
70. Z.B. Shifrina and A.L. Rusanov, *Russian Chemical Reviews*, 1996, **65**, 7, 599, 648.
71. V.Y. Voitekunas, L.G. Komarova, M. Abadie, A.L. Rusanov and M.P. Prigozhina, *Polymer Science, Series A*, 2002, **44**, 5, 463.
72. V.Y. Voitekunas, L.G. Komarova, M. Abadie, A.L. Rusanov and M.P. Prigozhina in *Polyimides and High Performance Polymers*, Eds., M.J.M. Abadie and B. Sillion, Elsevier Publishers, Amsterdam, The Netherlands, 1991, p.63.
73. D. Wang, L. Carrera and M. Abadie, *European Polymer Journal*, 1993, **29**, 10, 1379.
74. M. Abadie, *European Coatings Journal*, 1991, **11**, 788.
75. M. Abadie and L. Carrera, *European Coatings Journal*, 1992, **12**, 603.
76. Y.M.B. De Almeida, L.C.M. Carrera and M. Abadie, *European Polymer Journal*, 1996, **32**, 12, 1355.

6 Conclusion

The variety of ways in which chloral and trinitrotoluene (TNT) derivatives can be used to prepare novel polyimides and polymeric materials is very promising. The use of chloral and TNT derivatives allows for the synthesis of a large number of monomers which, in turn, can impart a variety of useful properties to their respective polymers. The possibility of preparing, from available raw materials, high-molecular-weight compounds with increased heat and thermal resistance in combination with improved solubility and, consequently, easiness of processing is especially attractive and may provide impetus for further work in this field.

Abbreviations

ϵ	Dielectric constant
$^1\text{H-NMR}$	Proton nuclear magnetic resonance
BL	Butyrolactone
CH	Cyclohexanone
CTE	Coefficient of thermal expansion
DDT	Dichlorodiphenyl-trichloroethane
DMA	<i>N,N</i> -dimethylacetamide
DMF	Dimethylformamide
DMSO	Dimethyl sulfoxide
DSC	Differential scanning calorimetry
LOI	Limiting oxygen index
MC	<i>m</i> -Cresol
M_w	Molecular weight
NMP	N-methyl-pyrrolidone
OI	Oxygen index
PCA	Poly-(<i>o</i> -carboxy)-amide(s)
RH	Relative humidity
RI	Refractive Indices
TAT	Triaminotoluene(s)
TCE	Trichloroethane
T_{degr}	Degradation temperature
T_g	Glass transition temperature(s)
TGA	Thermogravimetric analysis
THF	Tetrahydrofuran
TNB	Trinitrobenzene
TNT	Trinitrotoluene

Subject Index

Page numbers in *italic*, e.g. 52, refer to figures. Page numbers in **bold**, e.g. 49, signify entries in tables.

1-amino-3-phenoxy-5-(4-aminophenoxy)-benzene 50, 52, 54
3-amino-5-(4-aminophenoxy)-diphenyl ether 35, 36

A

anisol, condensation with chloral 6
aromatic diamines 8
 TNT-based 31
aromatic tetracarboxylic acid dianhydrides 8, 11

B

benzophenone-3,3',4,4'-tetracarboxylic acid 45, 45
benzothiazole-2-sulfides 59, 60
bis(*o*-phenylenediamines) 25, 27

C

chloral
 condensation with aromatic hydrocarbons 5, 6
 production 3
chloral-derived monomers 5–11
 polyimides derived from 15–28

D

dehydrochlorination
 dichlorodiphenyl-trichloroethane (DDT) 8
 1,1,1-trichlorodiphenylethanes 5, 6
3,3'-diamino-4,4'-bis(dimethylamino)-benzophenone 21, 21
3,3'-diamino-4,4'-dichlorobenzophenone 16, 18
3,5-diamino-4'-hydroxydiphenyl ether 67
2,4-diamino-6-(*N*-phthalimido)-toluene 61, 63
3,5-diaminoanisole 45
 polypyromellitimides 47
 synthesis of polyimides 45, 45
4,4'-diaminobenzophenone 15
 polyimides based upon 15, 15
3,5-diaminodiphenyl ether 50, 52
3,5-diaminodiphenylsulfide 56, 59
2,6-diamino-*p*-cresol 67, 68, 70
1,1-dichloro-2,2-di(3-amino-4-aminophenyl)-ethylene 16, 18
dichlorodiphenyl-trichloroethane (DDT)
 dehydrochlorination 8

nitration 8, 8

production 3

1,1-dichloroethylene groups, oxidation of 5, 6

diphenylxide-3,3',4,4'-tetracarboxylic acid 17, 45, 45

dynamic thermogravimetric analysis (TGA) 20

F

fluorinated polyimides 47–48, 48

properties 49, 51

H

halobenzenes, condensation with chloral 6

I

insecticides 3

M

2-mercaptobenzothiazole 35, 38

2-methyl-3,5-diamino-diphenylsulfide 56–57

P

phenol, condensation with chloral 6

phenylsulfides 56

phenylsulfones 56

photopolymerisation 68, 71

N-phthalimides 24, 24, 26

poly-(*o*-carboxy)amides (PCA) 22, 45–46, 67

poly-(*o*-chlorophenyl)imides 16

properties 21

polyimides

fire resistance 20

fluorinated 47–48, 48, 49, 51

heat resistance 20

properties based on

bis(3-amino-5-phenoxy)-diphenyl ethers 55

benzothiazole-2-sulfides 63

4,4'-diaminobenzophenone 16

4,4'-di-(*p*-aminophenoxy)-benzophenone 23

3,5-diamino-4'-hydroxydiphenyl ether 69

2,4-diamino-6-(*N*-phthalamido)-toluene 64

3,5-diaminodiphenyl ether 53

2,6-diamino-*p*-cresol 70

dianhydrides of isomeric tetracarboxylic acids 28

1,1-dichloro-2,2-bis(4-aminophenyl)-ethylene 17

dimethylamine-substituted 22

fluorinated polyimides 51

2-methyl-3,5-diaminodiphenylsulfide 61

PCA 46

perfluoro-substituted *m*-phenylenediamines 49

perfluorotolyloxy side groups 66

phenylsulfide and phenylsulfones 59

N-phthalimides 25, 66

- N*-phthalimides, *o*-substituents 27
 - poly-(*o*-chlorophenyl)-imides 19
 - polynaphthylimides 57
- solubility 16, 20, 22, 24, 47, 49
- thermal stability 20, 47
- viscosity 21
- polynaphthylimides 54
 - properties 57
- polyperyleneimides 54
 - properties 57
- polypyromellitimides 20

T

- tetranuclear aromatic diamines 8, 10, 11
- TNT-based aromatic diamines 31
 - polyimides derived from 45–70
- 2,4,6-triaminotoluene (TAT) 39, 40
- 1,1,1-trichlorodiarylethanes 5
 - dehydrochlorination 5, 6
 - nitration 7, 7
- trinitrobenzene (TNB) 31, 32, 34
 - mononitrosubstitution 35, 35–38
 - thiophen substitution 35
- 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) 3, 65
 - demethylation 31, 32, 33
 - reduction 31, 32, 39, 40
 - substitution 31, 32, 33

ISBN: 978-1-84735-058-9



Smithers Rapra Technology is a leading international organisation with over 85 years of experience providing technology, information and consultancy on all aspects of rubber and plastics and is part of the Smithers Group of Companies.

Rapra has extensive processing, analytical and testing laboratory facilities and expertise and provides a wide range of services for processors, additive suppliers, product manufacturers and end users from all industry sectors.

The Rapra Information Group publishes books, technical journals, reports, conference proceedings and trade directories. They organise several key conferences each year and hold regular on- and off-site training courses. Also, the Information Group maintains and develops the world's most comprehensive database of commercial and technical information on rubber and plastics – the Polymer Library.

Smithers Rapra Technology Limited

Shawbury, Shrewsbury, Shropshire SY4 4NR, UK

Telephone: +44 (0)1939 250383 Fax: +44 (0)1939 251118

<http://www.rapra.net>

5ª edición

Química Orgánica



PEARSON
Prentice
Hall

L. C. Wade, Jr.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

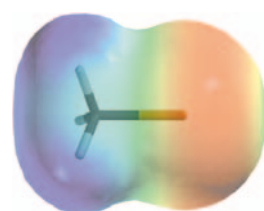
Prefacio xxii

Sobre el autor xxxvii

Capítulo 1

Introducción y revisión 1

- 1.1 Los orígenes de la química orgánica 1
- 1.2 Principios de la estructura atómica 3
- 1.3 La formación del enlace: la regla del octeto 6
- 1.4 Estructuras de Lewis 7
- 1.5 Enlace múltiple 8
 - Resumen: Modelos de enlace más frecuentes (sin carga) 9
- 1.6 La electronegatividad y la polaridad de enlace 9
- 1.7 Cargas formales 11
- 1.8 Estructuras iónicas 12
 - Resumen: Modelos de enlace más frecuentes en los compuestos e iones orgánicos 13
- 1.9 Resonancia 13
- 1.10 Fórmulas estructurales 17
- 1.11 Fórmulas moleculares y fórmulas empíricas 20
- 1.12 Ácidos y bases de Arrhenius 21
- 1.13 Ácidos y bases de Brønsted-Lowry 22
- 1.14 Ácidos y bases de Lewis 29
 - Glosario del Capítulo 1 32
 - Problemas 34

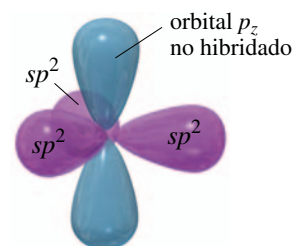


mapa del potencial electrostático del clorometano

Capítulo 2

Estructura y propiedades de las moléculas orgánicas 38

- 2.1 Propiedades ondulatorias de los electrones en los orbitales 38
- 2.2 Orbitales moleculares 40
- 2.3 Enlaces pi 43
- 2.4 Hibridación y geometría molecular 44
- 2.5 Representación de moléculas tridimensionales 47
- 2.6 Reglas generales de la hibridación y de la geometría 48
- 2.7 Rotación de enlaces 53
- 2.8 Isomería 54
- 2.9 Polaridad de enlaces y moléculas 57
- 2.10 Atracciones y repulsiones intermoleculares 60
- 2.11 Efecto de la polaridad en la solubilidad 64
- 2.12 Hidrocarburos 67
- 2.13 Compuestos orgánicos oxigenados 70
- 2.14 Compuestos orgánicos nitrogenados 72
 - Glosario del Capítulo 2 74
 - Problemas 76



átomo de carbono con hibridación sp^2 (vista lateral)

Capítulo 3

Estructura y estereoquímica de los alcanos 80

- 3.1 Clasificación de los hidrocarburos (revisión) 80
- 3.2 Fórmulas moleculares de los alcanos 81
- 3.3 Nomenclatura de los alcanos 82
Resumen: Reglas para la nomenclatura de los alcanos 87
- 3.4 Propiedades físicas de los alcanos 88
- 3.5 Aplicaciones y fuentes de los alcanos 90
- 3.6 Reacciones de los alcanos 92
- 3.7 Estructura y conformaciones de los alcanos 93
- 3.8 Conformaciones del butano 97
- 3.9 Conformaciones de los alcanos de cadena larga 99
- 3.10 Cicloalcanos 100
- 3.11 Isomería *cis-trans* en cicloalcanos 102
- 3.12 Estabilidad de los cicloalcanos: tensión de anillo 102
- 3.13 Conformaciones del ciclohexano 106
Estrategias para resolver problemas: Representación de las conformaciones de silla 109
- 3.14 Conformaciones de ciclohexanos monosustituídos 110
- 3.15 Conformaciones de ciclohexanos disustituídos 113
Estrategias para resolver problemas: Reconocimiento de isómeros *cis* y *trans* 115
- 3.16 Moléculas bicíclicas 117
Glosario del Capítulo 3 118
Problemas 122



Capítulo 4

El estudio de las reacciones químicas 124

- 4.1 Introducción 124
- 4.2 Cloración del metano 124
- 4.3 Reacción radicalaria en cadena 125
MECANISMO CLAVE: Halogenación radicalaria 127
- 4.4 Constantes de equilibrio y energía libre 129
- 4.5 Entalpía y entropía 131
- 4.6 Energías de disociación de enlace 133
- 4.7 Variación de entalpía en la reacción de cloración 135
- 4.8 Cinética y ecuación de velocidad 136
- 4.9 Energía de activación e influencia de la temperatura en la velocidad de reacción 138
- 4.10 Estados de transición 140
- 4.11 Velocidades en reacciones de varias etapas 141
- 4.12 Influencia de la temperatura en la reacción de halogenación 142
- 4.13 Halogenación de alcanos superiores 143
- 4.14 El postulado de Hammond 149
Estrategias para resolver problemas: Propuesta de un mecanismo de reacción 151
- 4.15 Inhibidores radicalarios 153
- 4.16 Intermedios reactivos 154
Resumen: Intermedios reactivos 160
Glosario del Capítulo 4 160
Problemas 163

Capítulo 5

Estereoquímica 167

- 5.1 Introducción 167
- 5.2 Quiralidad 168
- 5.3 Nomenclatura (*R*) y (*S*) de átomos de carbono asimétricos 174
- 5.4 Actividad óptica 178
- 5.5 Discriminación biológica de los enantiómeros 183
- 5.6 Mezclas racémicas 184
- 5.7 Exceso enantiomérico y pureza óptica 186
- 5.8 Quiralidad de sistemas conformacionalmente móviles 187
- 5.9 Compuestos quirales sin átomos asimétricos 189
- 5.10 Proyecciones de Fischer 191
 - Resumen: Las proyecciones de Fischer y su uso 195
- 5.11 Diastereómeros o diastereoisómeros 195
 - Resumen: Tipos de isómeros 197
- 5.12 Estereoquímica de las moléculas con dos o más carbonos asimétricos 198
- 5.13 Compuestos *meso* 199
- 5.14 Configuración absoluta y relativa 201
- 5.15 Propiedades físicas de los diastereómeros 202
- 5.16 Resolución de enantiómeros 204
 - Glosario del Capítulo 5 207
 - Problemas 209



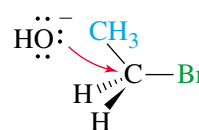
Capítulo 6

Haluros de alquilo: sustitución nucleofílica y eliminación 212

- 6.1 Introducción 212
- 6.2 Nomenclatura de haluros de alquilo 213
- 6.3 Aplicaciones y usos de los haluros de alquilo 215
- 6.4 Estructura de los haluros de alquilo 217
- 6.5 Propiedades físicas de los haluros de alquilo 218
- 6.6 Preparación de los haluros de alquilo 220
 - Resumen: Métodos de preparación de los haluros de alquilo 222
- 6.7 Reacciones de los haluros de alquilo: sustitución y eliminación 224
- 6.8 Sustitución nucleofílica bimolecular: la reacción S_N2 225
 - MECANISMO CLAVE: La reacción S_N2 225**
- 6.9 Generalidades sobre la reacción S_N2 227
 - Resumen: Reacciones S_N2 de haluros de alquilo 227
- 6.10 Factores que condicionan las reacciones S_N2 : fuerza de los nucleófilos 228
 - Resumen: Tendencias en la nucleofilia 230
- 6.11 Reactividad del sustrato en las reacciones S_N2 233
- 6.12 Estereoquímica de la reacción S_N2 236
- 6.13 Sustitución nucleofílica unimolecular: la reacción S_N1 238
 - MECANISMO CLAVE: La reacción S_N1 239**
- 6.14 Estereoquímica de la reacción S_N1 242
- 6.15 Reordenamientos en las reacciones S_N1 243
- 6.16 Comparación de las reacciones S_N1 y S_N2 246
 - Resumen: Sustituciones nucleofílicas 247



bromuro de etilo (1°)
el ataque es fácil



- 6.17 Eliminación unimolecular: la reacción E1 248
MECANISMO CLAVE: La reacción E1 248
Resumen: Reacciones mediadas por carbocationes 251
- 6.18 Eliminación bimolecular: la reacción E2 252
MECANISMO CLAVE: La reacción E2 252
- 6.19 Orientación en las reacciones de eliminación: la regla de Saytzeff 253
- 6.20 Estereoquímica de la reacción E2 255
- 6.21 Comparación de los mecanismos de eliminación E1 y E2 257
Resumen: Reacciones de eliminación 258
Estrategias para resolver problemas: Predicción de los productos resultantes de las sustituciones y eliminaciones 259
Resumen: Reacciones de los haluros de alquilo 261
Glosario del Capítulo 6 264
Problemas 267

Capítulo 7

Estructura y síntesis de alquenos 272

- 7.1 Introducción 272
- 7.2 Descripción de los orbitales del doble enlace en los alquenos 272
- 7.3 Elementos de insaturación 274
- 7.4 Nomenclatura de los alquenos 276
- 7.5 Nomenclatura de los isómeros *cis-trans* 278
Resumen: Reglas para nombrar los alquenos 280
- 7.6 Importancia comercial de los alquenos 281
- 7.7 Estabilidad de los alquenos 283
- 7.8 Propiedades físicas de los alquenos 289
- 7.9 Síntesis de alquenos mediante eliminación de haluros de alquilo 291
- 7.10 Síntesis de alquenos mediante deshidratación de alcoholes 300
MECANISMO CLAVE: Deshidratación de un alcohol catalizada por ácidos 300
- 7.11 Métodos industriales de síntesis de alquenos a alta temperatura 301
Estrategias para resolver problemas: Propuesta de mecanismos de reacción 303
Resumen: Métodos de síntesis de alquenos 306
Glosario del Capítulo 7 308
Problemas 310



Capítulo 8

Reacción de alquenos 314

- 8.1 Reactividad del doble enlace carbono-carbono 314
- 8.2 Adición electrofílica a alquenos 315
MECANISMO CLAVE: Adición electrofílica a alquenos 315
- 8.3 Adición de haluros de hidrógeno a alquenos 317
- 8.4 Adición de agua: hidratación de alquenos 322
- 8.5 Hidratación mediante oximercuriación-desmercuriación 324
- 8.6 Alcoximercuriación-desmercuriación 326
- 8.7 Hidroboración de alquenos 328
- 8.8 Hidrogenación catalítica de alquenos 333
- 8.9 Adición de carbenos a alquenos 336
- 8.10 Adición de halógenos a alquenos 338
- 8.11 Formación de halohidrinas 341
- 8.12 Epoxidación de alquenos 344
- 8.13 Apertura de epóxidos catalizada por ácidos 345
- 8.14 Hidroxilación de alquenos en *sin* 347
- 8.15 Ruptura oxidativa de alquenos 349

- 8.16 Polimerización de alquenos 352
[Estrategias para resolver problemas: Síntesis orgánica](#) 357
Resumen: Reacciones de alquenos 359
Glosario del Capítulo 8 363
Problemas 365

Capítulo 9

Alquinos 370

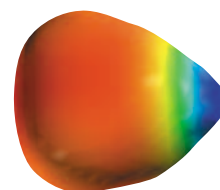
- 9.1 Introducción 370
9.2 Nomenclatura de alquinos 371
9.3 Propiedades físicas de los alquinos 372
9.4 Importancia comercial de los alquinos 372
9.5 Estructura electrónica de los alquinos 374
9.6 Acidez de los alquinos 375
9.7 Síntesis de alquinos a partir de acetiluros 378
9.8 Síntesis de alquinos mediante reacciones de eliminación 382
Resumen: Síntesis de alquinos 384
9.9 Reacciones de adición a alquinos 385
9.10 Reacciones de oxidación de alquinos 394
[Estrategias para resolver problemas: Síntesis en varias etapas](#) 396
Resumen: Reacciones de alquinos 397
Glosario del Capítulo 9 400
Problemas 401



Capítulo 10

Estructura y síntesis de alcoholes 405

- 10.1 Introducción 405
10.2 Estructura y clasificación de los alcoholes 405
10.3 Nomenclatura de los alcoholes y fenoles 407
10.4 Propiedades físicas de los alcoholes 411
10.5 Importancia comercial de los alcoholes 413
10.6 Acidez de los alcoholes y fenoles 415
10.7 Síntesis de alcoholes: introducción y revisión 418
Resumen: Síntesis previas de alcoholes 418
10.8 Reactivos organometálicos utilizados para la síntesis de alcoholes 420
10.9 Adición de reactivos organometálicos a compuestos carbonílicos 422
[MECANISMO CLAVE: Reacciones de Grignard](#) 423
Resumen: Reacciones de Grignard 429
10.10 Reacciones secundarias de compuestos organometálicos: reducción de haluros de alquilo 430
10.11 Reducción del grupo carbonilo: síntesis de alcoholes primarios y secundarios 432
Resumen: Reacciones de LiAlH_4 y NaBH_4 434
Resumen: Síntesis de alcoholes 435
10.12 Tioles (mercaptanos) 437
Glosario del Capítulo 10 440
Problemas 441



mapa de potencial
electrostático del metililitio

Capítulo 11

Reacciones de alcoholes 445

- 11.1 Estados de oxidación de los alcoholes y de los grupos funcionales relacionados 445
11.2 Oxidación de alcoholes 447
11.3 Métodos adicionales de oxidación de alcoholes 450

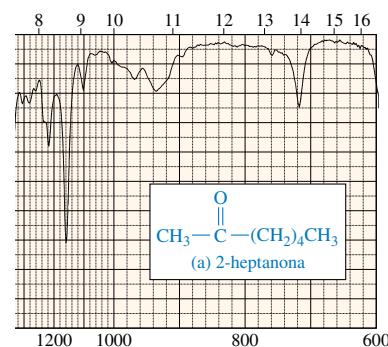
- 11.4 Oxidación biológica de alcoholes 452
- 11.5 Los alcoholes como nucleófilos y electrófilos: formación de tosilatos 454
Resumen: Reacciones S_N2 de tosilatos 456
- 11.6 Reducción de alcoholes 457
- 11.7 Reacciones de alcoholes con haluros de hidrógeno 457
- 11.8 Reacciones de alcoholes con haluros de fósforo 461
- 11.9 Reacciones de alcoholes con cloruro de tionilo 463
- 11.10 Reacciones de deshidratación de alcoholes 464
Estrategias para resolver problemas: Propuesta de mecanismos de reacción 468
- 11.11 Reacciones características de los dioles 472
- 11.12 Esterificación de alcoholes 474
- 11.13 Ésteres de ácidos inorgánicos 475
- 11.14 Reacciones de los alcóxidos 477
MECANISMO CLAVE: Síntesis de Williamson de éteres 478
Estrategias para resolver problemas: Síntesis en varias etapas 479
Resumen: Reacciones de alcoholes 482
Glosario del Capítulo 11 485
Problemas 486



Capítulo 12

Espectroscopía de infrarrojo y espectrometría de masas 490

- 12.1 Introducción 490
- 12.2 El espectro electromagnético 491
- 12.3 La región del infrarrojo 492
- 12.4 Vibraciones moleculares 493
- 12.5 Vibraciones activas e inactivas en el IR 495
- 12.6 Registro del espectro infrarrojo 496
- 12.7 Espectroscopía infrarroja de los hidrocarburos 499
- 12.8 Absorciones características de los alcoholes y las aminas 504
- 12.9 Absorciones características de los compuestos carbonílicos 505
- 12.10 Absorciones características de los enlaces C—N 511
- 12.11 Breve resumen de las frecuencias de tensión en el IR 513
- 12.12 Análisis e interpretación de los espectros de IR (problemas resueltos) 514
- 12.13 Introducción a la espectrometría de masas 519
- 12.14 Determinación de la fórmula molecular mediante espectrometría de masas 522
- 12.15 Modelos de fragmentación en la espectrometría de masas 526
Resumen: Modelos comunes de fragmentación de masas 530
Glosario del Capítulo 12 531
Problemas 533

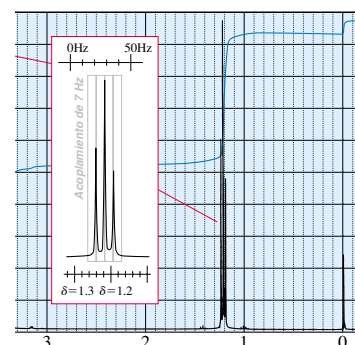


Capítulo 13

Espectroscopía de resonancia magnética nuclear 539

- 13.1 Introducción 539
- 13.2 Teoría de la resonancia magnética nuclear 539
- 13.3 Apantallamiento magnético por parte de los electrones 542
- 13.4 El espectrómetro de RMN 544
- 13.5 El desplazamiento químico 545
- 13.6 El número de señales 552
- 13.7 El área de los picos 553
- 13.8 Desdoblamiento espín-espín 556
Estrategias para resolver problemas: Representación de un espectro de RMN 561

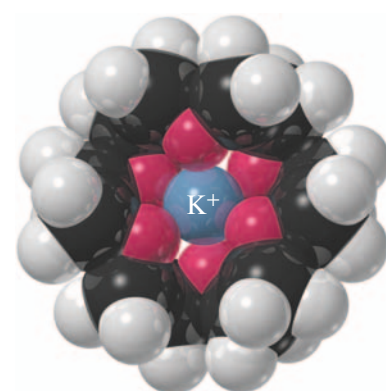
- 13.9 Acoplamientos complejos 565
- 13.10 Protones no equivalentes según la estequímica 568
- 13.11 Dependencia de la variable tiempo en la espectroscopía de RMN 571
Estrategias para resolver problemas: Interpretación de un espectro de RMN de protón 574
- 13.12 Espectroscopía de RMN de carbono-13 579
- 13.13 Interpretación de un espectro de RMN de carbono 584
- 13.14 Imágenes mediante resonancia magnética nuclear 587
Estrategias para resolver problemas: Problemas de espectroscopía 588
- Glosario del Capítulo 13 592
- Problemas 593



Capítulo 14

Éteres, epóxidos y sulfuros 600

- 14.1 Introducción 600
- 14.2 Propiedades físicas de los éteres 600
- 14.3 Nomenclatura de los éteres 605
- 14.4 Espectroscopía de los éteres 608
- 14.5 La síntesis de Williamson de éteres 610
- 14.6 Síntesis de éteres mediante alcoximercuriación-desmercuriación 612
- 14.7 Síntesis industrial: deshidratación bimolecular de alcoholes 612
Resumen: Síntesis de éteres 613
- 14.8 Ruptura de éteres con HBr y HI 613
- 14.9 Autooxidación de éteres 615
Resumen: Reacciones de éteres 616
- 14.10 Sulfuros (tioéteres) 616
- 14.11 Síntesis de epóxidos 619
Resumen: Síntesis de epóxidos 622
- 14.12 Apertura de epóxidos catalizada por ácidos 622
- 14.13 Apertura de epóxidos catalizada por bases 625
- 14.14 Orientación en la apertura de epóxidos 627
- 14.15 Reacciones de epóxidos con reactivos de Grignard y compuestos organolíticos 629
- 14.16 Resinas epoxi: el advenimiento de los pegamentos modernos 629
Resumen: Reacciones de epóxidos 631
- Glosario del Capítulo 14 632
- Problemas 634



éter 18-corona-6
solvatando el K^+

Capítulo 15

Sistemas conjugados, simetría orbital y espectroscopía ultravioleta 638

- 15.1 Introducción 638
- 15.2 Estabilidad de los dienos 638
- 15.3 Los sistemas conjugados según la teoría de orbitales moleculares 640
- 15.4 Los cationes alílicos 644
- 15.5 Adición 1,2 y 1,4 a dienos conjugados 645
- 15.6 Control cinético frente a control termodinámico en la adición de HBr a 1,3-butadieno 647
- 15.7 Radicales alílicos 649
- 15.8 Los orbitales moleculares del sistema alílico 651
- 15.9 Configuraciones electrónicas del radical, del catión y del anión alilo 652
- 15.10 Reacciones de sustitución S_N2 de haluros de alilo y de tosilatos 654
- 15.11 La reacción de Diels-Alder 655



MECANISMO CLAVE: La reacción de Diels-Alder 656

- 15.12 La reacción de Diels-Alder como ejemplo de una reacción pericíclica 663
- 15.13 Espectroscopía de absorción ultravioleta 666
- Glosario del Capítulo 15 672
- Problemas 675

Capítulo 16

Compuestos aromáticos 679

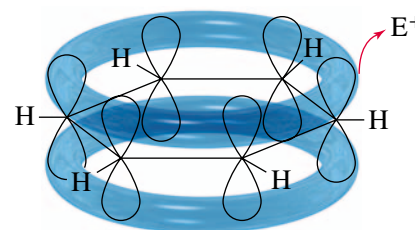
- 16.1 Introducción: el descubrimiento del benceno 679
- 16.2 Estructura y propiedades del benceno 679
- 16.3 Los orbitales moleculares del benceno 684
- 16.4 El ciclobutadieno según la teoría de orbitales moleculares 686
- 16.5 Compuestos aromáticos, antiaromáticos y no aromáticos 688
- 16.6 La regla de Hückel 689
- 16.7 Derivación de la regla de Hückel de la teoría de orbitales moleculares 691
- 16.8 Iones aromáticos 692
- 16.9 Compuestos aromáticos heterocíclicos 697
- 16.10 Hidrocarburos aromáticos polinucleares 702
- 16.11 Alótropos aromáticos del carbono 704
- 16.12 Compuestos heterocíclicos fusionados 706
- 16.13 Nomenclatura de los derivados del benceno 707
- 16.14 Propiedades físicas del benceno y de sus derivados 709
- 16.15 Espectroscopía de los compuestos aromáticos 710
- Glosario del Capítulo 16 713
- Problemas 715



Capítulo 17

Reacciones de compuestos aromáticos 722

- 17.1 Sustitución electrofílica aromática 722
- MECANISMO CLAVE: Sustitución electrofílica aromática 723**
- 17.2 Halogenación del benceno 723
- 17.3 Nitración del benceno 726
- 17.4 Sulfonación del benceno 726
- 17.5 Nitración del tolueno: efecto de la sustitución con grupos alquilo 728
- 17.6 Sustituyentes activadores *orto* y *para*-orientadores 730
- Resumen: Activadores *orto* y *para*-orientadores 733
- 17.7 Sustituyentes desactivadores *meta*-orientadores 734
- Resumen: Desactivadores *meta*-orientadores 737
- 17.8 Sustituyentes halogenados: desactivadores, pero *orto*, *para*-orientadores 737
- Resumen: Efectos orientadores de los sustituyentes 739
- 17.9 Efecto de múltiples sustituyentes sobre la sustitución electrofílica aromática 739
- 17.10 Alquilación de Friedel-Crafts 742
- 17.11 Acilación de Friedel-Crafts 746
- Resumen: Comparación de la alquilación y acilación de Friedel-Crafts 748
- 17.12 Sustitución nucleofílica aromática 750
- 17.13 Reacciones de adición de los derivados del benceno 754
- 17.14 Reacciones de las cadenas laterales de los derivados del benceno 757
- 17.15 Reacciones de los fenoles 761
- Resumen: Reacciones de los compuestos aromáticos 764
- Glosario del Capítulo 17 767
- Problemas 769



Capítulo 18

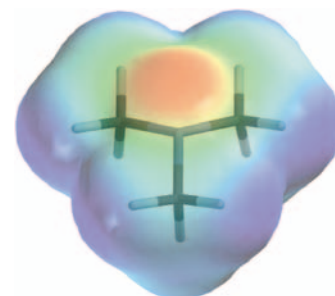
Cetonas y aldehídos 774

- 18.1 Compuestos carbonílicos 774
- 18.2 Estructura del grupo carbonilo 775
- 18.3 Nomenclatura de cetonas y aldehídos 775
- 18.4 Propiedades físicas de cetonas y aldehídos 778
- 18.5 Espectroscopía de cetonas y aldehídos 780
- 18.6 Importancia industrial de cetonas y aldehídos 787
- 18.7 Revisión de la síntesis de cetonas y aldehídos 787
- 18.8 Síntesis de cetonas y aldehídos a partir de 1,3-ditianos 791
- 18.9 Síntesis de cetonas a partir de ácidos carboxílicos 792
- 18.10 Síntesis de cetonas a partir de nitrilos 793
- 18.11 Síntesis de aldehídos y cetonas a partir de cloruros de ácido 793
Resumen: Síntesis de cetonas y aldehídos 795
- 18.12 Reacciones de cetonas y aldehídos: adición nucleofílica 797
MECANISMO CLAVE: Adiciones nucleofílicas a grupos carbonilo 800
- 18.13 La reacción de Wittig 800
- 18.14 Hidratación de cetonas y aldehídos 804
- 18.15 Formación de cianohidrinas 806
- 18.16 Formación de iminas 807
MECANISMO CLAVE: Formación de iminas 808
- 18.17 Condensaciones con hidroxilamina e hidrazinas 810
Resumen: Condensación de aminas con cetonas y aldehídos 811
- 18.18 Formación de acetales 811
MECANISMO CLAVE: Formación de acetales 812
Estrategias para resolver problemas: Propuesta de mecanismos de reacción 815
- 18.19 El uso de acetales como grupos protectores 817
- 18.20 Oxidación de aldehídos 818
- 18.21 Otras reducciones de cetonas y aldehídos 819
Resumen: Reacciones de cetonas y aldehídos 821
Glosario del Capítulo 18 824
Problemas 827

Capítulo 19

Aminas 836

- 19.1 Introducción 836
- 19.2 Nomenclatura de las aminas 837
- 19.3 Estructura de las aminas 839
- 19.4 Propiedades físicas de las aminas 841
- 19.5 Basicidad de las aminas 842
- 19.6 Efectos sobre la basicidad de las aminas 844
- 19.7 Sales de amonio 846
- 19.8 Sales de amonio y catalizadores de transferencia de fase 848
- 19.9 Espectroscopía de las aminas 849
- 19.10 Reacciones de las aminas con cetonas y aldehídos (revisión) 854
- 19.11 Sustitución aromática en arilaminas y piridina (revisión) 854
- 19.12 Alquilación de aminas con haluros de alquilo 858
- 19.13 Acilación de aminas con cloruros de ácido 859
- 19.14 Formación de sulfonamidas 861
- 19.15 Aminas como grupos salientes: la eliminación de Hofmann 862
- 19.16 Oxidación de aminas. La eliminación de Cope 865



mapa de potencial electrostático de la trimetilamina

- 19.17 Reacciones de aminas con ácido nitroso 868
- 19.18 Reacciones de las sales de diazonio aromáticas 870
- Resumen: Reacciones de las aminas 874
- 19.19 Síntesis de aminas 877
- Resumen: Síntesis de aminas 887
- Glosario del Capítulo 19 890
- Problemas 892

Capítulo 20

Ácidos carboxílicos 900

- 20.1 Introducción 900
- 20.2 Nomenclatura de los ácidos carboxílicos 900
- 20.3 Estructura y propiedades físicas de los ácidos carboxílicos 904
- 20.4 Acidez de los ácidos carboxílicos 906
- 20.5 Sales de ácidos carboxílicos 909
- 20.6 Fuentes comerciales de los ácidos carboxílicos 912
- 20.7 Espectroscopía de los ácidos carboxílicos 913
- 20.8 Síntesis de los ácidos carboxílicos 918
- Resumen: Síntesis de los ácidos carboxílicos 920
- 20.9 Reacciones de los ácidos carboxílicos y sus derivados. Sustitución nucleofílica en el grupo acilo 921
- 20.10 Condensación de los ácidos con los alcoholes: la esterificación de Fischer 922
- MECANISMO CLAVE: Esterificación de Fischer 923**
- 20.11 Síntesis y aplicaciones de los cloruros de ácido 925
- 20.12 Esterificación con diazometano 928
- 20.13 Condensación de ácidos con aminas: síntesis directa de amidas 928
- 20.14 Reducción de los ácidos carboxílicos 929
- 20.15 Alquilación de los ácidos carboxílicos para obtener cetonas 931
- Resumen: Reacciones de los ácidos carboxílicos 931
- Glosario del Capítulo 20 933
- Problemas 934

Capítulo 21

Derivados de los ácidos carboxílicos 940

- 21.1 Introducción 940
- 21.2 Estructura y nomenclatura de los derivados de ácido 941
- 21.3 Propiedades físicas de los derivados de ácidos carboxílicos 947
- 21.4 Espectroscopía de los derivados de ácidos carboxílicos 950
- 21.5 Interconversión entre los derivados de ácidos mediante sustitución nucleofílica en el grupo acilo 957
- MECANISMO CLAVE: Mecanismo de adición-eliminación en la sustitución nucleofílica en el grupo acilo 957**
- 21.6 Sustitución nucleofílica en el grupo acilo catalizada por ácidos 964
- Estrategias para resolver problemas: Propuestas de mecanismos de reacción 965**
- 21.7 Hidrólisis de los derivados de ácidos carboxílicos 968
- 21.8 Reducción de los derivados de ácidos 972
- 21.9 Reacciones de los derivados de ácidos con reactivos organometálicos 975
- 21.10 Resumen de la química de los cloruros de ácido 976
- 21.11 Resumen de la química de los anhídridos de ácido 978
- 21.12 Resumen de la química de los ésteres 981
- 21.13 Resumen de la química de las amidas 984
- 21.14 Resumen de la química de los nitrilos 987
- 21.15 Tioésteres 988

- 21.16 Ésteres y amidas del ácido carbónico 990
- Glosario del Capítulo 21 992
- Problemas 994

Capítulo 22

Sustituciones en alfa, y condensaciones de enoles y de iones enolato 1003

- 22.1 Introducción 1003
- 22.2 Enoles e iones enolato 1004
- 22.3 Halogenación en alfa de cetonas 1007
- 22.4 Bromación en alfa de ácidos: la reacción de HVZ (Hell-Volhard-Zelinsky) 1012
- 22.5 Alquilación de iones enolato 1013
- 22.6 Formación y alquilación de enaminas 1015
- 22.7 Condensación aldólica de cetonas y aldehídos 1017
- MECANISMO CLAVE: Condensación aldólica catalizada por una base 1018**
- 22.8 Deshidratación de aldoles 1020
- MECANISMO CLAVE: Deshidratación de un aldol 1021**
- 22.9 Condensaciones aldólicas cruzadas 1021
- Estrategias para resolver problemas: Propuesta de mecanismos de reacción 1022**
- 22.10 Ciclaciones aldólicas 1025
- 22.11 Diseño de síntesis utilizando condensaciones aldólicas 1026
- 22.12 La condensación de Claisen de ésteres 1027
- MECANISMO CLAVE: Condensación de Claisen 1028**
- 22.13 La condensación de Dieckmann: un tipo de ciclación de Claisen 1031
- 22.14 Condensaciones de Claisen cruzadas 1031
- 22.15 Síntesis empleando compuestos β -dicarbonílicos 1034
- 22.16 La síntesis malónica 1036
- 22.17 La síntesis acetilacética 1039
- 22.18 Adiciones conjugadas: la reacción de Michael 1042
- MECANISMO CLAVE: Adiciones 1,2 y 1,4 1043**
- 22.19 La anillación de Robinson 1046
- Estrategias para resolver problemas: Propuesta de mecanismos de reacción 1047**
- Resumen: Adiciones y condensaciones de enolatos 1049
- Glosario del Capítulo 22 1051
- Problemas 1052



Capítulo 23

Carbohidratos y ácidos nucleicos 1057

- 23.1 Introducción 1057
- 23.2 Clasificación de los hidratos de carbono 1058
- 23.3 Monosacáridos 1059
- 23.4 Diastereómeros *eritro* y *treo* 1062
- 23.5 Epímeros 1063
- 23.6 Estructura cíclica de los monosacáridos 1064
- 23.7 Anómeros de los monosacáridos. Mutarrotación 1068
- 23.8 Reacciones de los monosacáridos: reacciones secundarias en medio básico 1070
- 23.9 Reducción de los monosacáridos 1072
- 23.10 Oxidación de los monosacáridos. Los azúcares reductores 1073
- 23.11 Los azúcares no reductores: formación de glicósidos 1075
- 23.12 Formación de éteres y ésteres 1078
- 23.13 Reacciones con fenilhidrazina: formación de osazonas 1080
- 23.14 Acortamiento de la cadena: degradación de Ruff 1081

- 23.15 Alargamiento de la cadena: síntesis de Kiliani-Fischer 1081
Resumen: Reacciones de los azúcares 1083
- 23.16 La prueba de Fischer de la configuración de la glucosa 1085
- 23.17 Determinación del tamaño del anillo. Escisión de azúcares con ácido peryódico 1088
- 23.18 Disacáridos 1090
- 23.19 Polisacáridos 1095
- 23.20 Ácidos nucleicos: introducción 1098
- 23.21 Ribonucleósidos y ribonucleótidos 1100
- 23.22 La estructura del ácido ribonucleico 1102
- 23.23 La desoxirribosa y la estructura del ácido desoxirribonucleico 1102
- 23.24 Funciones adicionales de los nucleótidos 1106
Glosario del Capítulo 23 1108
Problemas 1111

Capítulo 24

Aminoácidos, péptidos y proteínas 1114

- 24.1 Introducción 1114
- 24.2 Estructura y estereoquímica de los α -aminoácidos 1115
- 24.3 Propiedades ácido-base de los aminoácidos 1119
- 24.4 Puntos isoeléctricos y electroforesis 1121
- 24.5 Síntesis de aminoácidos 1123
Resumen: Síntesis de aminoácidos 1127
- 24.6 Resolución de los aminoácidos 1128
- 24.7 Reacciones de los aminoácidos 1129
Resumen: Reacciones de aminoácidos 1131
- 24.8 Estructura y nomenclatura de péptidos y proteínas 1132
- 24.9 Determinación de la estructura de los péptidos 1136
- 24.10 Síntesis de péptidos en solución 1142
- 24.11 Síntesis de péptidos en fase sólida 1145
- 24.12 Clasificación de las proteínas 1151
- 24.13 Niveles de la estructura de las proteínas 1151
- 24.14 Desnaturalización de las proteínas 1154
Glosario del Capítulo 24 1156
Problemas 1158

Capítulo 25

Lípidos 1162

- 25.1 Introducción 1162
- 25.2 Ceras 1162
- 25.3 Triglicéridos 1163
- 25.4 Saponificación de grasas y aceites. Jabones y detergentes 1166
- 25.5 Fosfolípidos 1170
- 25.6 Esteroides 1171
- 25.7 Prostaglandinas 1174
- 25.8 Terpenos 1175
Glosario del Capítulo 25 1179
Problemas 1180



Capítulo 26

Polímeros sintéticos 1182

- 26.1 Introducción 1182
- 26.2 Polímeros de adición 1183
- 26.3 Estereoquímica de los polímeros 1189
- 26.4 Control estereoquímico de la polimerización. Catalizadores de Ziegler-Natta 1190
- 26.5 Gomas naturales y sintéticas 1190
- 26.6 Copolímeros de dos o más monómeros 1192
- 26.7 Condensación de polímeros 1192
- 26.8 Estructura y propiedades de los polímeros 1196
- Glosario del Capítulo 26 1198
- Problemas 1200

Apéndices

- 1A Posiciones de absorción de protones en RMN, en varios entornos estructurales 1204
- 1B Constantes de acoplamiento espín-espín 1205
- 1C Desplazamientos químicos de ^{13}C en los compuestos orgánicos 1205
- 2A Grupos de frecuencias características en el infrarrojo 1206
- 2B Absorciones en el infrarrojo características de los grupos funcionales 1209
- 3 Las reglas de Woodward-Fieser para predecir los espectros del ultravioleta-visible 1211
- 4A Métodos y sugerencias para proponer mecanismos 1215
- 4B Sugerencias para desarrollar síntesis de varios pasos 1218
- 5 Valores de $\text{p}K_{\text{a}}$ de compuestos representativos 1219

Esquemas de Mecanismos y Mecanismos clave

- CAPÍTULO 4 Halogenación vía radicales libres 127
- CAPÍTULO 6 Bromación alílica 221
 - La reacción $\text{S}_{\text{N}}2$ 225
 - Inversión de la configuración en las reacciones $\text{S}_{\text{N}}2$ 237
 - La reacción $\text{S}_{\text{N}}1$ 239
 - Racemización en las reacciones $\text{S}_{\text{N}}1$ 242
 - Transposición de hidruro en las reacciones $\text{S}_{\text{N}}1$ 244
 - Transposición de metilo en la reacción $\text{S}_{\text{N}}1$ 245
 - La reacción E1 248
 - Reordenamientos en la reacción E1 250
 - La reacción E2 252
- CAPÍTULO 7 Deshidrohalogenación a través del mecanismo E2 291
 - Estereoquímica de la reacción E2 293
 - Dibromación E2 en la formación de un dibromuro vecinal 297
 - Deshidratación de un alcohol catalizada por un ácido 300
- CAPÍTULO 8 Adición electrofílica a alquenos 315
 - Adición iónica de HBr a un alqueno 316
 - Adición radicalaria de HBr a un alqueno 319
 - Hidratación de un alqueno catalizada por ácidos 323

	Oximercuriación de un alqueno	325
	Hidroboración de un alqueno	329
	Oxidación de un trialquilborano	332
	Adición de halógenos a alquenos	339
	Formación de halohidrinas	341
	Epoxidación de alquenos	344
	Apertura de epóxidos catalizada por ácidos	345
CAPÍTULO 9	Reducción de un alquino con un metal en amoniaco líquido	388
	Tautomería ceto-enólica catalizada por ácidos	392
CAPÍTULO 10	Reacciones de Grignard	423
	Reducción de un grupo carbonilo con hidruros	432
CAPÍTULO 11	Reacción de un alcohol terciario con HBr (S_N1)	458
	Reacción de un alcohol primario con HBr (S_N2)	458
	Reacción de alcoholes con PBr_3	462
	Revisión: Deshidratación de un alcohol catalizada por un ácido	464
	La transposición pinacolínica	472
	La síntesis de Williamson de éteres	478
CAPÍTULO 14	Ruptura de un éter con HBr	614
	Apertura de un epóxido catalizada por ácidos	622
	Apertura de un epóxido catalizada por ácidos en una solución alcohólica	623
	Apertura de un epóxido catalizada por bases	626
CAPÍTULO 15	Adición 1,2 y 1,4 a dienos conjugados	646
	Bromación alílica radicalaria	649
	La reacción de Diels-Alder	656
CAPÍTULO 17	Sustitución electrofílica aromática	723
	Bromación de benceno	723
	Nitración de benceno	726
	Sulfonación de benceno	727
	Alquilación de Friedel-Crafts	743
	Acilación de Friedel-Crafts	747
	Sustitución nucleofílica aromática (adición-eliminación)	751
	Sustitución nucleofílica aromática	753
	La reducción de Birch	756
CAPÍTULO 18	Adiciones nucleofílicas al grupo carbonilo	800
	La reacción de Wittig	802
	Hidratación de cetonas y aldehídos	804
	Formación de cianohidrinas	806
	Formación de iminas	808
	Formación de acetales	812
	Reducción de Wolff-Kishner	821
CAPÍTULO 19	Sustitución electrofílica aromática de la piridina	856
	Sustitución nucleofílica aromática de la piridina	857
	Acilación de una amina con un cloruro de ácido	859
	Eliminación de Hofmann	863
	Eliminación de Cope de un óxido de amina	867
	Diazoación de una amina	868
	Transposición de Hofmann	886
CAPÍTULO 20	Sustitución nucleofílica sobre el grupo acilo de un éster	922
	Esterificación de Fischer	923
	Esterificación con diazometano	928

CAPÍTULO 21	Mecanismo de adición-eliminación en la sustitución nucleofílica en el grupo acilo	957
	Transformación de un cloruro de ácido en un anhídrido	959
	Transformación de un cloruro de ácido en un éster	960
	Transformación de un cloruro de ácido en una amida	960
	Transformación de un anhídrido de ácido en un éster	961
	Transformación de un anhídrido de ácido en una amida	961
	Transformación de un éster en una amida (amonólisis de un éster)	962
	Transesterificación	967
	Saponificación de un éster	968
	Hidrólisis de una amida en medio básico	970
	Hidrólisis de una amida en medio ácido	971
	Hidrólisis catalizada por una base de un nitrilo	972
	Reducción de un éster por un hidruro	973
	Reacción de un éster con dos moles de un reactivo de Grignard	975
CAPÍTULO 22	Sustitución en alfa	1003
	Adición de un enolato a cetonas y aldehídos (condensación)	1003
	Sustitución de un enolato en un éster (condensación)	1004
	Tautomería ceto-enólica catalizada por una base	1004
	Tautomería ceto-enólica catalizada por un ácido	1005
	Halogenación promovida por una base	1008
	Pasos finales de la reacción del haloformo	1009
	Halogenación catalizada por un ácido	1011
	Condensación aldólica catalizada por una base	1018
	Condensación aldólica catalizada por un ácido	1020
	Deshidratación de un aldol	1021
	Condensación de Claisen	1028
	Adiciones 1,2 y 1,4	1043
CAPÍTULO 23	Formación de un hemiacetal cíclico	1064
	Epimerización de la glucosa catalizada por una base	1071
	Reordenamientos enodiol catalizados por una base	1072
CAPÍTULO 26	Polimerización radicalaria	1185
	Polimerización catiónica	1186
	Polimerización aniónica	1188

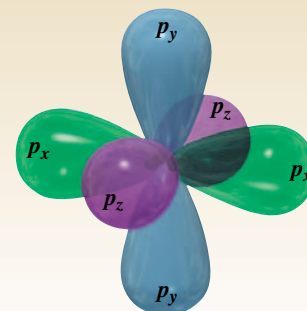
Soluciones de los problemas seleccionados A1

Créditos de las fotografías CF1

Índice I1

CAPÍTULO 1

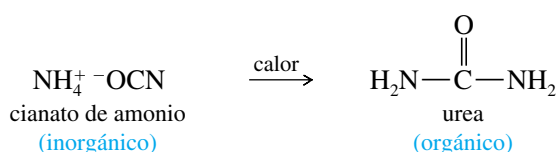
Introducción y revisión



La definición moderna de **química orgánica** es la *química de los compuestos de carbono*. ¿Qué tiene de especial el carbono que hay una rama de la química que se dedica a él? Al contrario que otros elementos, el carbono forma enlaces fuertes con otros átomos de carbono y con una gran variedad de otros elementos. Las cadenas y anillos de átomos de carbono son tan variadas que se puede formar una variedad interminable de moléculas. Esta diversidad de los compuestos de carbono es la base para la vida en la Tierra. Los seres vivos están formados de compuestos orgánicos complejos con funciones estructurales, químicas o genéticas.

El término **orgánico** literalmente significa «derivado de los organismos vivos». Originalmente, la ciencia de la química orgánica era el estudio de los compuestos que se extraían de los organismos vivos o productos naturales. Compuestos tales como azúcar, urea, levadura, ceras y aceites vegetales eran considerados «orgánicos» y se aceptó el **Vitalismo** como teoría que explicaba su origen: la creencia en que los productos naturales necesitaban una «fuerza vital» para ser creados. Por tanto, la química orgánica era el estudio de los compuestos que tenían esa fuerza vital. La química inorgánica era el estudio de los gases, rocas, minerales y de los compuestos que se podían obtener a partir de ellos.

En el siglo XIX, la experimentación demostró que los compuestos orgánicos se podían sintetizar a partir de compuestos inorgánicos. En 1828, el químico alemán Friedrich Wöhler convirtió el cianato de amonio, obtenido a partir de amoníaco y ácido ciánico, en urea simplemente calentando el cianato en ausencia de oxígeno.



La urea también proviene de los seres vivos y se creía que contenía la fuerza vital, a pesar de que el cianato de amonio es inorgánico y por tanto, según aquella creencia, no poseía la fuerza vital. Algunos químicos sostenían que esa fuerza vital provenía de las manos de Wöhler, pero la mayoría reconocieron la posibilidad de sintetizar compuestos orgánicos a partir de compuestos inorgánicos. También se llevaron a cabo otras síntesis, por lo que la teoría de la fuerza vital se descartó.

Desde que el Vitalismo se descartó a comienzos del siglo XIX, se podría pensar que esta idea habría ya desaparecido, pero estaríamos equivocados, ya que el Vitalismo hoy forma parte de la mentalidad de las personas que creen que los productos «naturales» (derivados de las plantas) son diferentes y más saludables que aquellos compuestos exactamente iguales, «artificiales», que han sido sintetizados.

Como químicos, sabemos que los compuestos derivados de las plantas y los compuestos sintetizados son idénticos. La única diferencia es el contenido en ^{14}C : los compuestos sintetizados a partir de derivados del petróleo tienen menor contenido del isótopo radioactivo ^{14}C ,

1.1

Los orígenes de la química orgánica



El corazón artificial Jarvik 7 está compuesto en gran parte de materiales orgánicos sintéticos.

ya que este isótopo ha ido desapareciendo con el tiempo. Los compuestos derivados de las plantas, al haber sido sintetizados recientemente a partir del CO_2 del aire, tienen un contenido más elevado en ^{14}C . Algunos suministradores importantes de productos químicos dan los análisis de los isótopos para confirmar que los «productos naturales» que distribuyen tienen mayor contenido en ^{14}C y son derivados de las plantas. Estos sofisticados análisis dan un aspecto de alta tecnología al Vitalismo del siglo XXI.

A pesar de que los compuestos orgánicos no necesitan una fuerza vital, todavía se diferencian de los compuestos inorgánicos. La característica que distingue a los compuestos orgánicos es que *todos* contienen uno o más átomos de carbono. Pero no todos los compuestos que contienen carbono son orgánicos, sustancias tales como: diamante, grafito, dióxido de carbono, cianato de amonio y carbonato de sodio son compuestos derivados de minerales, y tienen propiedades características de los compuestos inorgánicos. No obstante, la mayoría de los millones de compuestos que contienen carbono se clasifican como orgánicos.

Nosotros mismos estamos compuestos en gran parte por moléculas orgánicas y nos alimentamos de compuestos orgánicos. Las proteínas de nuestra piel, los lípidos de las membranas de nuestras células, el glucógeno de nuestro hígado y el DNA del núcleo de nuestras células son compuestos orgánicos. Nuestros cuerpos también están regulados y son defendidos por compuestos orgánicos complejos.

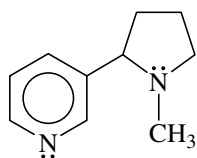
Los químicos han aprendido a diseñar y sintetizar muchas de estas moléculas complejas. Los productos sintéticos se utilizan como productos farmacéuticos, plásticos, pesticidas, pinturas y fibras. La mayoría de los avances más importantes en medicina se debe actualmente a los avances en química orgánica. Así, se sintetizan nuevos productos farmacéuticos para combatir enfermedades y se obtienen nuevos polímeros para elaborar dispositivos ortopédicos con los que sustituir órganos dañados. La química orgánica ha cerrado el ciclo, comenzó con el estudio de los compuestos derivados de «órganos» y ahora nos proporciona los productos farmacéuticos y materiales que necesitamos para salvar o reemplazar esos órganos.

Uno de los efectos de la nicotina es incrementar la concentración de una sustancia química en el sistema de estímulos cerebrales. La liberación de esta sustancia química hace que los fumadores se sientan bien y refuerza la necesidad de fumar.

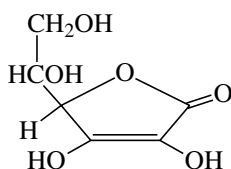
Una de las razones por las que los químicos sintetizan derivados de compuestos orgánicos complejos como la morfina es descubrir nuevas sustancias que mantengan sus propiedades útiles (analgesia) pero no las propiedades indeseables (adicción).



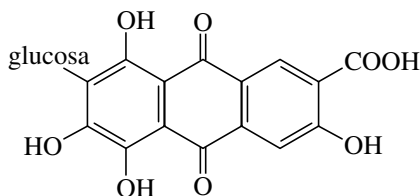
nicotina



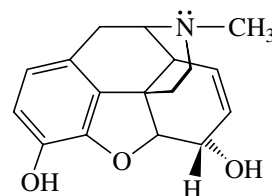
vitamina C



carmín



morfina



A continuación daré cuatro ejemplos de compuestos orgánicos aislados de organismos vivos: el tabaco contiene nicotina, un alcaloide que crea adicción; los escaramujos contienen vitamina C, esencial para prevenir el escorbuto; el carmín proviene de las cochinillas, insectos que suelen estar en las chumberas, y las adormideras contienen morfina, sustancia que mitiga el dolor pero provoca adicción.

Antes de comenzar el estudio de la química orgánica, se han de revisar algunos principios básicos. Muchos de los conceptos de estructura atómica y molecular son cruciales para entender la estructura y el enlace de los compuestos orgánicos.

1.2A Estructura del átomo

Los átomos están formados por protones, neutrones y electrones. Los protones están cargados positivamente y se encuentran, junto con los neutrones (sin carga), en el núcleo. Los electrones contienen una carga negativa de la misma magnitud que la carga positiva de los protones y se encuentran en el espacio que rodea al núcleo (Figura 1.1). Los protones y los neutrones tienen una masa parecida, aproximadamente unas 1800 veces la masa de un electrón. A pesar de que prácticamente toda la masa del átomo está concentrada en el núcleo, son los electrones los que participan en los enlaces químicos y en las reacciones.

Cada elemento se caracteriza por el número de protones que tiene en el núcleo (número atómico). El número de neutrones normalmente es parecido al número de protones, pero este número de neutrones puede variar. Los átomos que tienen el mismo número de protones pero diferente número de neutrones se llaman **isótopos**. Por ejemplo, el átomo de carbono más común es el que tiene seis protones y seis neutrones en el núcleo; su número másico (suma de protones y de neutrones) es 12, por lo que lo escribimos con el símbolo ^{12}C . Aproximadamente el 1% de los átomos de carbono tienen 7 neutrones y su número másico es 13, simbolizado por ^{13}C . Una fracción muy pequeña de átomos de carbono tiene ocho neutrones, por lo que su número másico es 14. El ^{14}C es un isótopo radioactivo, con un periodo de semidesintegración (tiempo que tarda una determinada masa de ese isótopo en desintegrarse y perder la mitad de su masa) de 5 730 años. Este tiempo de desintegración del ^{14}C se utiliza para determinar la edad de los materiales orgánicos de hasta unos 50 000 años de antigüedad.

1.2B Estructura electrónica del átomo

Las propiedades químicas de un elemento se determinan por el número de protones de su núcleo y el correspondiente número de electrones que hay alrededor del núcleo. Los electrones forman enlaces y determinan la estructura de las moléculas resultantes. Debido a que los electrones son muy pequeños y están en movimiento, se comportan simultáneamente como partículas y como ondas.

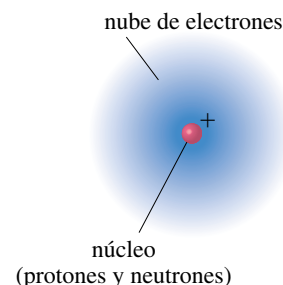
Los electrones que se encuentran moviéndose alrededor del núcleo se encuentran en **orbitales**. El principio de incertidumbre de Heisenberg dice que nunca se puede determinar con exactitud dónde se encuentra el electrón; sin embargo, se puede determinar la **densidad electrónica**, la probabilidad de encontrar al electrón en una determinada zona del orbital. Por tanto, un orbital es un estado de energía permitido para un electrón, con una función de probabilidad asociada que define la distribución de la densidad electrónica en el espacio.

Los orbitales atómicos se agrupan en «capas» o niveles diferentes a distintas distancias del núcleo. Cada capa se identifica por un número cuántico principal n , siendo $n = 1$ para la capa de menor energía (la que está más próxima al núcleo). Al aumentar n , las capas están más alejadas del núcleo, tienen una energía más alta y pueden contener más electrones. La mayoría de los elementos más comunes de los compuestos orgánicos se encuentran en las dos primeras filas (periodos) de la tabla periódica, lo que indica que sus electrones se encuentran en las dos primeras capas de electrones. La primera capa ($n = 1$) puede alojar dos electrones y la segunda capa ($n = 2$) puede alojar ocho.

La primera capa de electrones contiene solamente el orbital $1s$. Todos los orbitales s tienen simetría esférica, lo cual quiere decir que son no direccionales. La densidad electrónica del orbital $1s$ se representa en la Figura 1.2. Se puede observar que la densidad electrónica es más alta en las proximidades del núcleo y va disminuyendo exponencialmente según va aumentando la distancia al núcleo. Se podría comparar el orbital $1s$ con una cápsula de algodón, donde la semilla representaría el núcleo. La densidad del algodón es mayor en los lugares próximos a la semilla y su densidad va disminuyendo según se va alejando del núcleo.

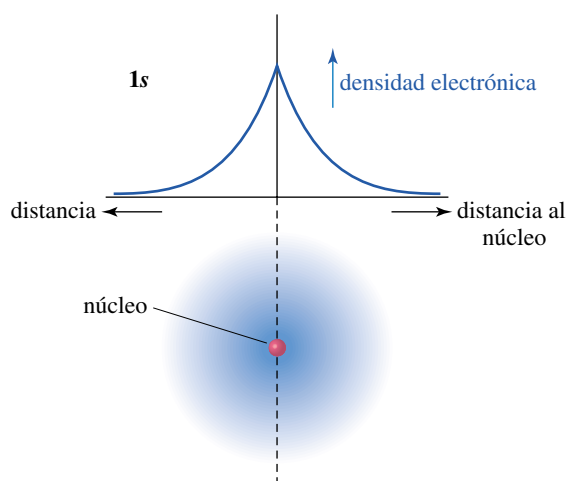
La segunda capa de electrones consta de orbitales $2s$ y $2p$. El orbital $2s$ posee simetría esférica igual que el $1s$, pero su densidad electrónica no es una simple función exponencial. El orbital $2s$ tiene una densidad electrónica más pequeña en las proximidades del

1.2 Principios de la estructura atómica



▲ Figura 1.1

El átomo tiene un denso núcleo, cargado positivamente, rodeado de una nube de electrones.

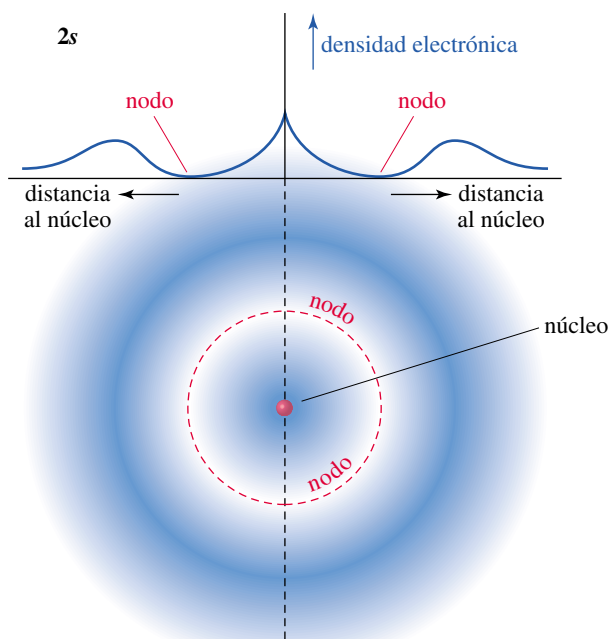


► Figura 1.2

Gráfico y diagrama del orbital atómico 1s. La densidad electrónica es más alta cerca del núcleo y disminuye exponencialmente al aumentar la distancia al núcleo en cualquier dirección.

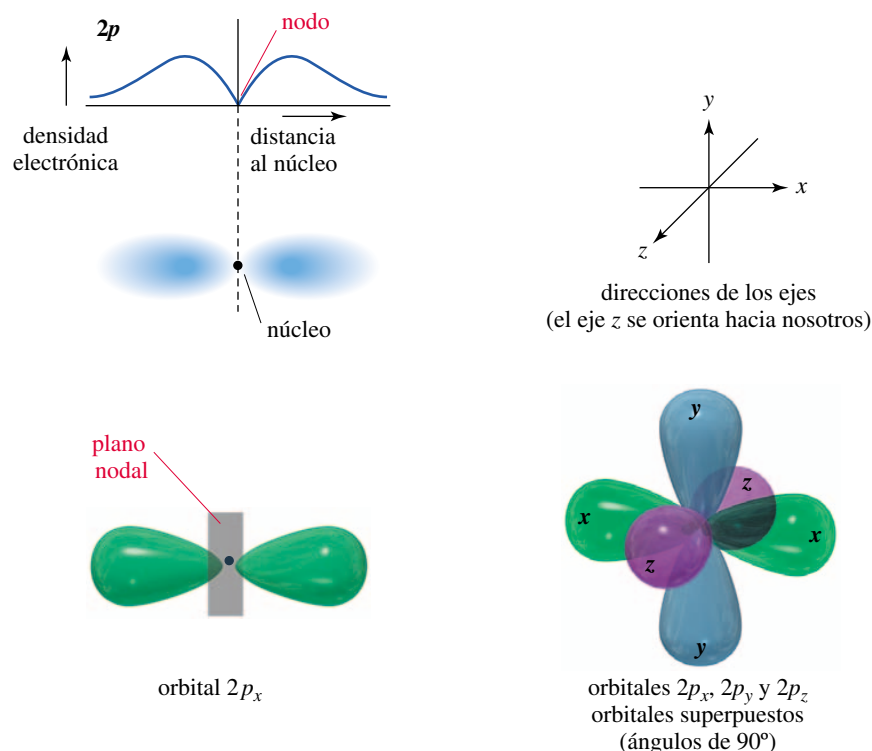
núcleo, ya que la mayor parte de la densidad electrónica está más alejada, más allá de una zona de densidad electrónica nula llamada **nodo**. Como la densidad electrónica del orbital 2s cerca del núcleo es menor que en el caso del orbital 1s, el orbital 2s tiene energía más alta. La Figura 1.3 muestra una representación gráfica del orbital 2s.

Además del orbital 2s, la segunda capa también contiene tres orbitales atómicos 2p, orientados cada uno de ellos en las tres direcciones del espacio. Estos tres orbitales reciben el nombre $2p_x$, $2p_y$ y $2p_z$, según su orientación a lo largo de los ejes x , y o z . Los orbitales 2p tienen una energía ligeramente superior a la de los orbitales 2s, debido a que la localización media de los electrones en los orbitales 2p se sitúa a una distancia más alejada del núcleo. Cada orbital p consta de dos lóbulos, uno a cada lado del núcleo, con un **plano nodal** en el núcleo. El plano nodal es una región (plana) del espacio que incluye el núcleo y tiene una densidad electrónica nula. Los tres orbitales 2p únicamente difieren en sus orientaciones espaciales, por lo que tienen la misma energía. Los orbitales que tienen la misma cantidad de energía reciben el nombre de **orbitales degenerados**. La Figura 1.4 muestra las formas de los tres orbitales atómicos 2p degenerados.



► Figura 1.3

Los orbitales 2s tienen una pequeña región de densidad electrónica elevada próxima al núcleo, pero la mayor parte de la densidad electrónica está alejada del núcleo, más allá del nodo o región de densidad electrónica cero.



◀ **Figura 1.4**

Orbitales $2p$. Hay tres orbitales $2p$, orientados unos con respecto a los otros perpendicularmente. Se nombran según su orientación a lo largo del eje x , y o z .

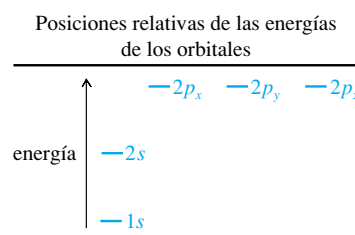
El *principio de exclusión de Pauli* dice que un orbital como máximo puede alojar dos electrones, de forma que sus espines estén apareados. La primera capa (un orbital $1s$) puede alojar dos electrones. La segunda capa (un orbital $2s$ y tres orbitales $2p$) puede alojar ocho electrones y la tercera capa (un orbital $3s$, tres orbitales $3p$ y cinco orbitales $3d$) puede alojar 18 electrones.

1.2C Configuraciones electrónicas de los átomos

Aufbau significa «construir» en alemán, y el *principio de aufbau* explica cómo establecer la configuración electrónica de un átomo en su estado fundamental (el de mayor estabilidad). Se comienza con el orbital de energía más baja y se van llenando ordenadamente de menor a mayor energía hasta que se han colocado todos los electrones. La Tabla 1.1 muestra las configuraciones electrónicas en estado fundamental de todos los elementos que forman parte de los dos primeros periodos de la tabla periódica.

TABLA 1.1 Configuraciones electrónicas de los elementos del primer y segundo periodo

Elemento	Configuración	Electrones de valencia
H	$1s^1$	1
He	$1s^2$	2
Li	$1s^2 2s^1$	1
Be	$1s^2 2s^2$	2
B	$1s^2 2s^2 2p_x^1$	3
C	$1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$	4
N	$1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$	5
O	$1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$	6
F	$1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^1$	7
Ne	$1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^2$	8



► **Figura 1.5**

Primeras tres filas de la tabla periódica. La organización de la tabla periódica se debe al alojamiento de los electrones en los orbitales por orden creciente de energía. Para estos elementos representativos, el número de la columna corresponde al número de electrones de valencia.

El carbonato de litio, una sal de litio, es un antidepresivo que se utiliza para tratar el problema psiquiátrico conocido como manía. La manía está caracterizada por comportamientos tales como alteraciones del humor, sentimientos de grandeza, obsesiones y dificultad para dormir. No se sabe cómo actúa el carbonato de litio cuando estabiliza el humor de este tipo de pacientes.

Detalle de la tabla periódica

IA							gases nobles (VIII)
H	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	He
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar

En la Tabla 1.1 se ilustran dos conceptos adicionales. Los **electrones de valencia** son los electrones que se encuentran en la capa más externa. El carbono tiene cuatro electrones de valencia, el nitrógeno cinco y el oxígeno seis. El helio tiene dos electrones de valencia y el neón tiene ocho, lo que corresponde, respectivamente, a la primera capa de valencia y a la segunda capa de valencia llenas. En general (para los elementos representativos), la columna o número de grupo de la tabla periódica corresponde al número de electrones de valencia (Figura 1.5). El hidrógeno y el litio tienen un electrón de valencia y los dos se encuentran en la primera columna (grupo IA) de la tabla periódica. El carbono tiene cuatro electrones de valencia y está en el grupo IVA de la tabla periódica.

Observad en la Tabla 1.1 que los electrones de valencia tercero y cuarto del carbono no están apareados, ocupan orbitales separados. A pesar de que el principio de exclusión de Pauli dice que dos electrones pueden ocupar el mismo orbital, los electrones se repelen uno a otro, y el apareamiento requiere energía adicional. La **regla de Hund** afirma que cuando hay dos o más orbitales de la misma energía, los electrones preferentemente se alojan en orbitales *diferentes* antes que aparearse en un mismo orbital. El primer electrón $2p$ (caso del boro) se coloca en un orbital $2p$, el segundo (caso del carbono) en un orbital diferente y el tercero (caso del nitrógeno) se coloca en el último orbital $2p$. El cuarto, quinto y sexto electrón $2p$ se aparearán, respectivamente, con los tres primeros electrones.

PROBLEMA 1.1

Escriba las configuraciones electrónicas de los elementos de la tercera fila que se muestra en la tabla periódica parcial de la Figura 1.5

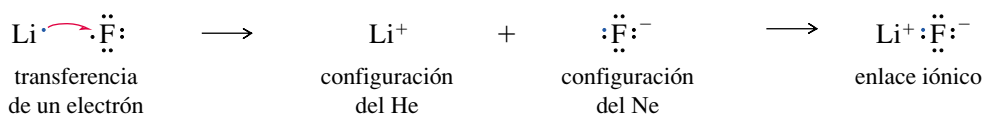
1.3

La formación del enlace: la regla del octeto

En 1915, G. N. Lewis propuso varias teorías nuevas para describir cómo se enlazaban los átomos unos a otros para formar moléculas. Una de esas teorías afirma que una capa llena de electrones es especialmente estable y que *los átomos transfieren o comparten electrones para que de esa forma las capas se llenen de electrones*. Una capa llena de electrones tiene la configuración de un gas noble como el He, Ne o Ar. A este principio se le dio el nombre de la **regla del octeto** porque una capa llena implica ocho electrones de valencia para los elementos de la segunda fila de la tabla periódica.

1.3A Enlace iónico

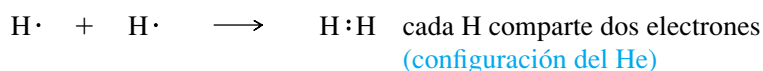
Hay dos formas en las que los átomos pueden interactuar para adquirir configuraciones de gas noble. Algunas veces los átomos adquieren configuraciones de gas noble transfiriendo electrones de un átomo a otro. Por ejemplo, el litio tiene un electrón más en su configuración que el helio, y el fluor tiene un electrón menos que la configuración del neón; el litio pierde fácilmente sus electrones de valencia y el fluor los gana fácilmente:



La transferencia de un electrón da a cada uno de los elementos la configuración de gas noble. Los iones resultantes tienen cargas opuestas y se atraen uno a otro formando un **enlace iónico**. El enlace iónico normalmente da lugar a la formación de grandes estructuras cristalinas en vez de moléculas individuales. El enlace iónico es muy frecuente en los compuestos inorgánicos, pero bastante inusual en los orgánicos.

1.3B Enlace covalente

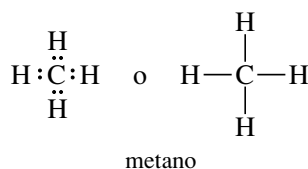
El **enlace covalente**, en el que se comparten electrones en lugar de transferirse, es la forma más habitual de enlace en los compuestos orgánicos. El hidrógeno, por ejemplo, necesita un segundo electrón para conseguir la configuración del gas noble helio. Si dos átomos de hidrógeno se unen y forman un enlace, «comparten» sus dos electrones y cada átomo tiene dos electrones en su capa de valencia.



El enlace covalente se estudiará con más detalle en el Capítulo 2.

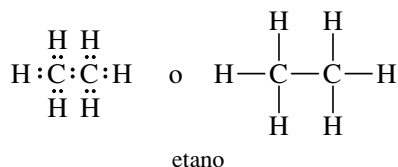
Una forma de simbolizar el enlace en una molécula covalente consiste en usar **estructuras de Lewis**. En una estructura de Lewis cada electrón de valencia se simboliza por un punto. Un par de electrones de enlace se simboliza por un par de puntos o por una línea (—). Se ha de intentar que todos los átomos tengan sus propias configuraciones de gas noble: dos electrones en el caso del hidrógeno y octetos para los elementos de la segunda fila de la tabla periódica.

Considere, por ejemplo, la estructura de Lewis del metano (CH_4):



El carbono contribuye con cuatro electrones de valencia y cada hidrógeno aporta uno, dando un total de ocho electrones. Todos estos ocho electrones rodean al carbono dando lugar a un octeto y cada átomo de hidrógeno comparte dos de los electrones.

La estructura de Lewis para el etano (C_2H_6) es más compleja:



Una vez más, se han colocado los electrones de valencia (14) y se han distribuido de forma que cada átomo de carbono quede rodeado por ocho electrones y cada hidrógeno por dos. La única estructura posible para el etano es la que se ha mostrado anteriormente, con los dos átomos de carbono compartiendo un par de electrones y cada átomo de hidrógeno compartiendo dos con uno de los carbonos. La estructura del etano muestra las características más importantes del carbono (su habilidad para formar enlaces fuertes carbono-carbono).

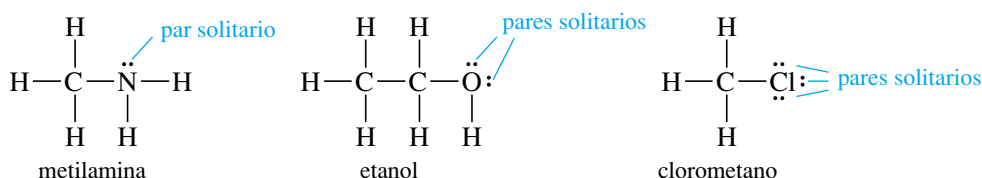
Los electrones de la capa de valencia que *no* son compartidos entre dos átomos reciben el nombre de **electrones no enlazantes**. Un par de electrones no enlazantes a menudo también es conocido como un **par solitario**. Los átomos de oxígeno, de nitrógeno y los halógenos (F, Cl, Br, I) normalmente tienen electrones no enlazantes en sus compuestos

1.4 Estructuras de Lewis

SUGERENCIA PARA RESOLVER PROBLEMAS

Las estructuras de Lewis son la forma de representar los enlaces en química orgánica. Aprender a representarlas de forma rápida y correctamente será muy útil a lo largo de este curso.

estables. Estos pares solitarios de electrones no enlazantes ayudan a determinar la reactividad de sus compuestos. Las estructuras de Lewis siguientes muestran un par solitario de electrones en el átomo de nitrógeno de la metilamina y dos pares solitarios en el átomo de oxígeno del etanol. Los átomos de los halógenos normalmente tienen tres pares solitarios, como se muestra en la estructura del clorometano.



Una estructura de Lewis correcta debería mostrar los pares solitarios de electrones. Los químicos orgánicos a menudo dibujan estructuras de Lewis omitiendo la mayoría o todos los pares solitarios de electrones. Estas no son estructuras correctas de Lewis porque uno se ha de imaginar el número de electrones no enlazantes.

PROBLEMA 1.2

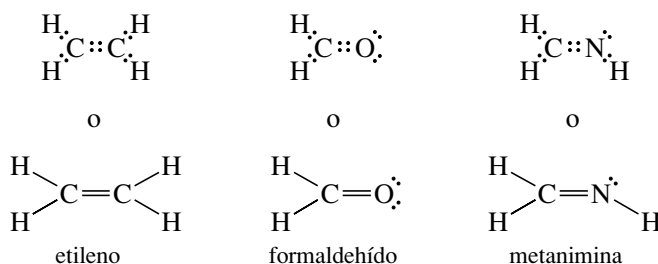
Dibuje las estructuras de Lewis de los siguientes compuestos:

- | | |
|--|--|
| (a) amoníaco, NH_3 | (b) agua, H_2O |
| (c) ión hidronio, H_3O^+ | (d) propano, C_3H_8 |
| (e) etilamina, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ | (f) dimetil éter, CH_3OCH_3 |
| (g) fluoroetano, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{F}$ | (h) 2-propanol, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ |
| (i) borano, BH_3 | (j) trifluoruro de boro, BF_3 |

Explique qué es inusual en el enlace de los compuestos (i) y (j).

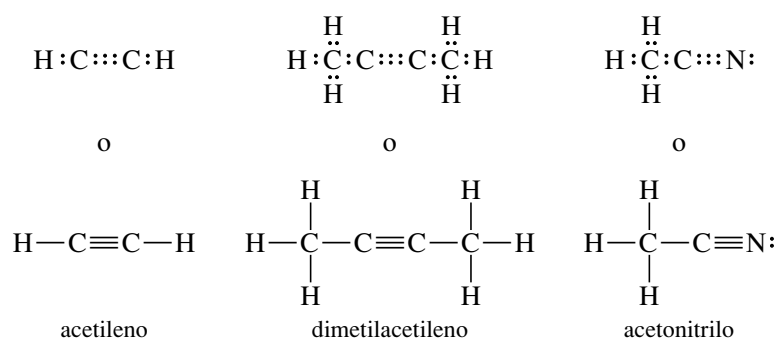
1.5 Enlace múltiple

Al representar las estructuras de Lewis en la Sección 1.4, se pusieron un par de electrones entre cada dos átomos. La compartición de un par de electrones entre dos átomos se conoce como **enlace sencillo**. Muchas moléculas comparten con sus átomos adyacentes dos o incluso tres pares de electrones; cuando se comparten dos pares se da el nombre de **enlace doble** y cuando se comparten tres pares se da el nombre de **enlace triple**. El etileno (C_2H_4) es un compuesto orgánico con un doble enlace. Cuando se representan las estructuras de Lewis para el etileno, la única forma de conseguir que los dos átomos de carbono tengan octetos es mediante la compartición de dos pares de electrones. El ejemplo siguiente muestra compuestos orgánicos con dobles enlaces. En cada caso, se comparten cuatro electrones (dos pares) entre dos átomos para formar octetos. Una doble línea (=) simboliza el doble enlace.



El acetileno, cuando se combina con el oxígeno, arde con una llama intensa que tiene diversas aplicaciones. Se puede utilizar para soldar las piezas de un puente bajo el agua o para reparar las tuberías de un oleoducto en Siberia.

El acetileno (C_2H_2) tiene un triple enlace. Su estructura de Lewis muestra los tres pares de electrones entre los dos átomos de carbono para que formen un octeto. Una línea triple (\equiv) simboliza el triple enlace.



Todas estas estructuras de Lewis muestran que el carbono normalmente forma cuatro enlaces en compuestos orgánicos neutros. El nitrógeno generalmente forma tres enlaces y el oxígeno dos. El hidrógeno y los halógenos normalmente forman un enlace. El número de enlaces que normalmente puede formar un átomo se conoce como **valencia**. El carbono es tetravalente, el nitrógeno trivalente, el oxígeno divalente, y el hidrógeno y los halógenos monovalentes. Si se recuerda el número usual de enlaces de estos elementos, se podrán escribir estructuras orgánicas con mucha facilidad. Si una estructura se representa de forma que cada átomo tenga el número de enlaces que le corresponden, la estructura de Lewis será correcta.

RESUMEN Modelos de enlace más frecuentes (sin carga)

	$\begin{array}{c} \\ -\text{C}- \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ -\text{N}- \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ -\text{O}- \\ \cdot\cdot \end{array}$	$-\text{H}$	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ -\text{Cl}: \end{array}$
	carbono	nitrógeno	oxígeno	hidrógeno	halógenos
valencia:	4	3	2	1	1
pares solitarios:	0	1	2	0	3

SUGERENCIA PARA RESOLVER PROBLEMAS

Estos «números de enlaces usuales» pueden ser sencillos o estar combinados en dobles y triples enlaces. Por ejemplo, los tres enlaces del nitrógeno podrían corresponder a tres enlaces sencillos, a un enlace sencillo y uno doble, o a un triple enlace ($:\text{N}\equiv\text{N}:$). En los problemas hay que considerar todas las posibilidades.

PROBLEMA 1.3

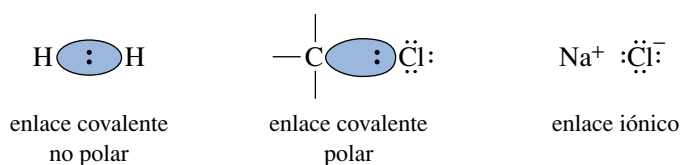
Escriba la estructura de Lewis para cada una de las siguientes fórmulas moleculares:

- | | | |
|---|---|----------------------------|
| (a) N_2 | (b) HCN | (c) HONO |
| (d) CO_2 | (e) H_2CNH | (f) HCO_2H |
| (g) $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ | (h) HNNH | (i) C_3H_6 |
| (j) C_3H_4 (dos dobles enlaces) | (k) C_3H_4 (un triple enlace) | |

PROBLEMA 1.4

Rodee con un círculo los pares solitarios (pares de electrones no enlazantes) en las estructuras representadas en el Problema 1.3.

Un enlace cuyos electrones están igualmente compartidos por los dos átomos recibe el nombre de **enlace covalente no polar**. El enlace en la molécula de H_2 y el enlace $\text{C}-\text{C}$ en el etano son enlaces covalentes no polares. En la mayoría de enlaces entre dos elementos diferentes los electrones del enlace están atraídos de forma diferente por cada uno de los dos núcleos. Cuando la compartición del par de electrones del enlace no es igual para los dos átomos, a este enlace se le conoce como **enlace covalente polar**.

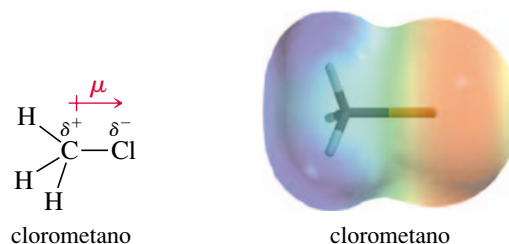


1.6

La electronegatividad y la polaridad de enlace

► **Figura 1.6**

El clorometano contiene un enlace polar carbono-cloro con una carga negativa parcial en el cloro y una carga positiva parcial en el carbono. El mapa de potencial electrostático muestra una región roja (rica en electrones) alrededor de la carga negativa parcial y una región azul (pobre en electrones) alrededor de la carga positiva parcial. El resto de colores indican valores intermedios de potencial electrostático.



Cuando el carbono se enlaza al cloro, por ejemplo, los electrones de enlace son atraídos más fuertemente hacia el átomo de cloro, por lo que el átomo de carbono adquirirá una pequeña carga positiva parcial y el átomo de cloro esa misma cantidad de carga pero de signo negativo. La Figura 1.6 muestra el enlace polar carbono-cloro del clorometano. Nosotros simbolizaremos la polaridad de enlace por una flecha que tenga como origen la carga positiva del enlace polar, y sobre este origen un signo positivo. La polaridad de un enlace se mide por su **momento dipolar** (μ), definido por el producto de la carga (separación de las cargas δ^+ y δ^-) y la longitud del enlace. El símbolo δ^+ significa «una pequeña cantidad de carga positiva» y el símbolo δ^- «una pequeña cantidad de carga negativa».

La Figura 1.6 también muestra un **mapa de potencial electrostático (MPE)** para el clorometano, que usa colores para representar la distribución de la carga calculada en una molécula. El rojo indica regiones ricas en electrones y el azul regiones pobres en electrones. El naranja, amarillo y verde indican niveles intermedios de potencial electrostático. En el clorometano, la región roja muestra la carga negativa parcial del cloro y la región azul indica la carga positiva parcial de los átomos de carbono y de hidrógeno.

A menudo se usan las **electronegatividades** como guía para predecir si un determinado enlace será polar y la dirección del momento dipolar. La escala de electronegatividad de Pauling, la que comúnmente utilizan los químicos orgánicos, se basa en las propiedades del enlace y es muy útil para predecir la polaridad de los enlaces covalentes. Los elementos con electronegatividades más altas atraen con más fuerza a los electrones de enlace. No obstante, en un enlace entre dos átomos diferentes, el átomo con la electronegatividad más alta es el extremo negativo del dipolo. La Figura 1.7 muestra las electronegatividades de Pauling para algunos de los elementos importantes de los compuestos orgánicos.

Obsérvese que la electronegatividad aumenta de izquierda a derecha a lo largo de la tabla periódica. El nitrógeno, el oxígeno y los halógenos son más electronegativos que el carbono; el sodio, el litio y el magnesio son menos electronegativos. La electronegatividad del hidrógeno es parecida a la del carbono, por lo que el enlace C—H normalmente se considera no polar. La polaridad de los enlaces y de las moléculas se tratará con más detalle en la Sección 2.9.

PROBLEMA 1.5

Haga uso de las electronegatividades para predecir los momentos dipolares de los siguientes enlaces:

- (a) C—Cl (b) C—O (c) C—N (d) C—S (e) C—B
(f) N—Cl (g) N—O (h) N—S (i) N—B (j) B—Cl

► **Figura 1.7**

Electronegatividades de algunos de los elementos que se encuentran en los compuestos orgánicos.

H 2.2						
Li 1.0	Be 1.6	B 1.8	C 2.5	N 3.0	O 3.4	F 4.0
Na 0.9	Mg 1.3	Al 1.6	Si 1.9	P 2.2	S 2.6	Cl 3.2
K 0.8						Br 3.0
						I 2.7

1.7 Cargas formales

En los enlaces polares, las cargas parciales (δ^+ y δ^-) de los átomos del enlace son *reales*. Las **cargas formales** proporcionan un método de seguimiento de los electrones, pero pueden corresponder o no a cargas reales. En la mayoría de los casos, si la estructura de Lewis muestra que un átomo tiene una carga formal, quiere decir que tiene parte de esa carga. El concepto de carga formal ayuda a determinar qué átomos tienen mayor cantidad de carga en una molécula y ver que hay átomos cargados en moléculas que son neutras globalmente.

Para calcular las cargas formales, hay que contar cuántos electrones contribuyen a la carga de cada átomo y comparar ese número con el número de electrones de valencia que hay en el átomo neutro y aislado (dado por el número de grupo en la tabla periódica). Los electrones que contribuyen a la carga de un átomo son:

1. *Todos* sus electrones no compartidos (no enlazantes).
2. *La mitad* de los electrones (enlazantes) que comparte con otros átomos, o un electrón de cada par de enlace.

La carga formal de un átomo determinado puede ser calculada mediante la fórmula:

$$\text{carga formal (CF)} = [\text{número de grupo}] - [\text{electrones no enlazantes}] - \frac{1}{2} [\text{electrones compartidos}]$$

PROBLEMA RESUELTO 1.1

Calcule la carga formal (CF) de cada átomo de las estructuras siguientes:

(a) Metano (CH_4)

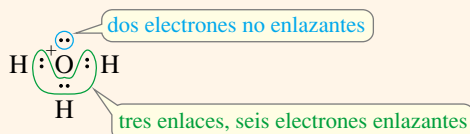


SOLUCIÓN

Cada átomo de hidrógeno del metano tiene un par enlazante de electrones (dos electrones compartidos). La mitad de los dos electrones compartidos es un electrón de valencia y es lo que el hidrógeno necesita para ser neutro. Los átomos de hidrógeno con un enlace son neutros formalmente: $\text{CF} = 1 - 0 - 1 = 0$.

El átomo de carbono tiene cuatro pares de electrones enlazantes (ocho electrones). La mitad de los ocho electrones compartidos, esto es, cuatro electrones son los que el carbono (grupo IVA) necesita para ser neutro. El carbono es formalmente neutro cuando tiene cuatro enlaces: $\text{CF} = 4 - 0 - \frac{1}{2}(8) = 0$.

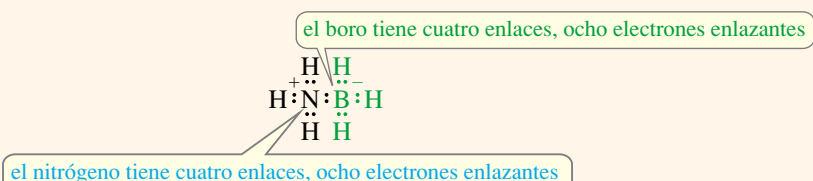
(b) Ión hidronio, H_3O^+



SOLUCIÓN

Cuando se representa la estructura de Lewis para este ión, se utilizan ocho electrones: seis del oxígeno y tres de los hidrógenos, menos uno porque el ión tiene una carga positiva. Cada hidrógeno tiene un enlace y es formalmente neutro. El oxígeno está rodeado por un octeto, con seis electrones enlazantes y dos electrones no enlazantes. La mitad de los electrones enlazantes más todos los electrones no enlazantes contribuyen a la carga: $6/2 + 2 = 5$; pero el oxígeno (grupo VIA) necesita seis electrones de valencia para ser neutro, por este motivo, el átomo de oxígeno tiene una carga formal de $+1$: $\text{CF} = 6 - 2 - \frac{1}{2}(6) = +1$.

(c) $\text{H}_3\text{N} - \text{BH}_3$



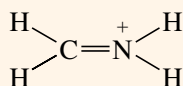
SOLUCIÓN

Éste es un compuesto neutro donde los átomos individuales están cargados formalmente. La estructura de Lewis muestra que tanto el nitrógeno como el boro tienen cuatro pares de electrones enlazantes. Los dos átomos, boro y nitrógeno, tienen $8/2 = 4$ electrones que contribuyen a sus cargas. El nitrógeno (grupo V) necesita cinco electrones de valencia para ser neutro, por lo que su carga formal es $+1$. El boro (grupo III) sólo necesita tres electrones de valencia para ser neutro, por lo que su carga formal es -1 .

$$\text{Nitrógeno: } CF = 5 - 0 - \frac{1}{2}(8) = +1$$

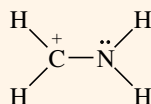
$$\text{Boro: } CF = 3 - 0 - \frac{1}{2}(8) = -1$$

(d) $[\text{H}_2\text{CNH}_2]^+$

**SOLUCIÓN**

En esta estructura, tanto el carbono como el nitrógeno tienen cuatro pares de electrones enlazantes. Con cuatro enlaces, el carbono es formalmente neutro; no obstante, el nitrógeno es del grupo V, por lo que su carga positiva formal es: $CF = 5 - 0 - 4 = +1$.

Este compuesto también podría ser representado con la siguiente estructura de Lewis:



En esta estructura, el átomo de carbono tiene tres enlaces con seis electrones enlazantes que, si se dividen entre dos, $6/2 = 3$, se observa que el carbono tiene un electrón menos de los cuatro que necesita para ser neutro formalmente: $CF = 4 - 0 - \frac{1}{2}(6) = +1$.

El nitrógeno tiene seis electrones enlazantes y dos electrones no enlazantes. Si se hace el cálculo $6/2 + 2 = 5$, se observa que el nitrógeno es neutro en esta segunda estructura:

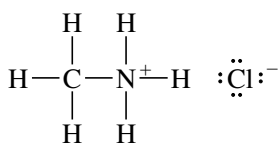
$$CF = 5 - 2 - \frac{1}{2}(6) = 0$$

El significado de estas dos estructuras de Lewis se discute en la Sección 1.9.

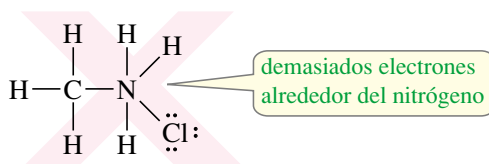
La mayoría de los compuestos orgánicos sólo contienen un número pequeño de elementos bastante comunes, normalmente con el octeto de electrones completo. La tabla resumen de la página siguiente indica la naturaleza de los enlaces más habituales, utilizando líneas para representar los pares de electrones enlazantes. Utilice estas reglas de cálculo de las cargas formales para comprobar las cargas que se dan en las estructuras. Si las estructuras se entienden bien, será fácil representar los compuestos orgánicos y sus iones de forma rápida y correcta.

1.8 Estructuras iónicas

Algunos compuestos orgánicos contienen enlaces iónicos. Por ejemplo, la estructura del cloruro de metilamonio ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$) no se puede representar si solamente se utilizan enlaces covalentes; esto requeriría que el nitrógeno tuviese cinco enlaces, lo que implicaría diez electrones en la capa de valencia. La estructura correcta contiene un ión cloruro enlazado iónicamente al resto de la estructura.



cloruro de metilamonio



no se puede representar mediante enlaces covalentes

RESUMEN

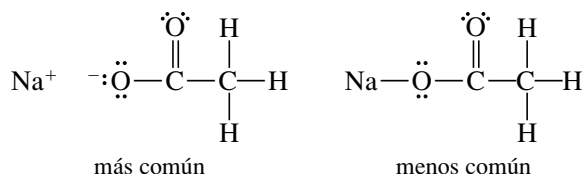
Modelos de enlace más frecuentes en los compuestos e iones orgánicos

Átomo	Electrones de valencia	Cargado positivamente	Neutro	Cargado negativamente
B	3		(no octeto) $\begin{array}{c} \text{—B—} \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ \text{—B—} \\ \end{array}$
C	4	$\begin{array}{c} + \\ \text{—C—} \\ \end{array}$ (no octeto)	$\begin{array}{c} \\ \text{—C—} \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \text{—C—} \\ \end{array}$
N	5	$\begin{array}{c} \\ \text{—N}^+ \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \text{—N—} \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \text{—N—} \\ \end{array}$
O	6	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \text{—O}^+ \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \text{—O—} \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \text{—O—} \\ \end{array}$
halógeno	7	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \text{—Cl}^+ \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \text{—Cl:} \end{array}$	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \text{:Cl:}^- \end{array}$

SUGERENCIA
PARA RESOLVER PROBLEMAS

Esta tabla es muy importante. Haz un número de problemas suficientes como para familiarizarte con estos modelos de enlace, tal que puedas saber cuándo otros modelos son incorrectos o bien inusuales.

Algunas moléculas se pueden representar tanto en forma covalente como iónica. Por ejemplo, el acetato de sodio (NaOCOCH_3) se puede representar tanto con un enlace covalente como con un enlace iónico entre el sodio y el oxígeno. Como el sodio normalmente forma enlaces iónicos con el oxígeno (NaOH), la estructura con enlace iónico es la que se prefiere. En general, los enlaces entre átomos con gran diferencia de electronegatividad (2 o más) normalmente se representan como compuestos iónicos.



PROBLEMA 1.6

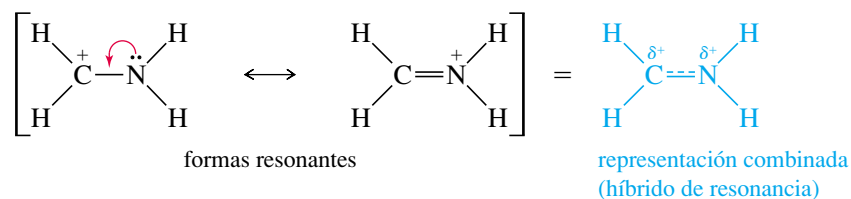
Dibuje las estructuras de Lewis de los siguientes compuestos e iones, diciendo cuál es su carga formal apropiada:

- | | |
|---|---------------------------------|
| (a) $[\text{CH}_3\text{OH}_2]^+$ | (b) NH_4Cl |
| (c) $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Cl}$ | (d) NaOCH_3 |
| (e) $^+\text{CH}_3$ | (f) $^-\text{CH}_3$ |
| (g) NaBH_4 | (h) NaBH_3CN |
| (i) $(\text{CH}_3)_2\text{O—BF}_3$ | (j) $[\text{HONH}_3]^+$ |
| (k) $\text{KOC}(\text{CH}_3)_3$ | (l) $[\text{H}_2\text{C=OH}]^+$ |

1.9A Híbridos de resonancia

Algunas de las estructuras de los compuestos no es adecuado representarlas mediante una sola estructura de Lewis. Cuando son posibles dos o más estructuras de enlace de valencia, que difieren sólo en la colocación de los electrones, la molécula suele mostrar características de las dos estructuras. A estas estructuras diferentes se las conoce como **estructuras de resonancia** o **formas resonantes**, ya que no son compuestos diferentes, sino formas diferentes de representar el mismo compuesto. La molécula real se dice que corresponde a un **híbrido de resonancia** de sus formas resonantes. En el Problema resuelto 1.1(d) se mostró cómo el ión $[\text{H}_2\text{CNH}_2]^+$ se podía representar por cualquiera de las siguientes formas de resonancia:

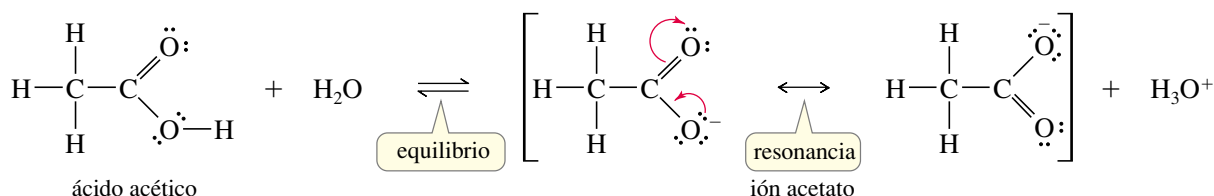
1.9
Resonancia



La estructura real de este ión es un híbrido de resonancia de las dos estructuras. En la molécula real, la carga positiva está **deslocalizada** (extendida) entre el átomo de carbono y el de nitrógeno. En la forma resonante de la izquierda, la carga positiva está en el carbono, pero el carbono no tiene un octeto. Los electrones no enlazantes del nitrógeno se pueden mover por el enlace (tal como indica la flecha roja) dando una segunda estructura con un doble enlace entre el nitrógeno que tiene carga positiva y el carbono que posee un octeto. La representación combinada de las dos formas de resonancia en una sola representación da lugar a una carga compartida entre el nitrógeno y el carbono.

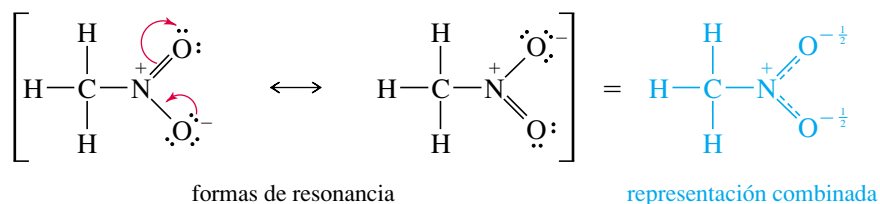
El extender la carga positiva sobre dos átomos hace que el ión sea más estable que en el caso de que la carga positiva estuviera localizada solamente sobre el carbono o sobre el nitrógeno. Se dice que este catión está **estabilizado por resonancia**. La resonancia es más importante cuando permite que una carga esté deslocalizada entre dos o más átomos, como en el ejemplo mencionado.

La estabilización por resonancia desempeña un papel crucial en la química orgánica, especialmente en la química de compuestos que tienen dobles enlaces. Se usará frecuentemente el concepto de resonancia a lo largo de este curso. Por ejemplo, la acidez del ácido acético (véase abajo) se incrementa por efecto de la resonancia. Cuando el ácido acético pierde un protón, el ión acetato resultante tiene una carga negativa deslocalizada sobre los dos átomos de oxígeno. Cada átomo de oxígeno posee la mitad de la carga negativa y su deslocalización estabiliza el ión. Cada uno de los enlaces carbono-oxígeno es intermedio entre un enlace doble y un enlace sencillo, por lo que se dice que su *orden de enlace* es de $1\frac{1}{2}$.



Se usará una sola flecha con doble punta entre las formas de resonancia (a menudo puestas entre corchetes) para indicar que la estructura real es un híbrido de las estructuras de Lewis representadas. Por otra parte, un equilibrio se representará por dos flechas con sentidos opuestos.

Algunas moléculas sin carga también tienen estructuras de resonancia estabilizadas con la misma carga formal positiva y negativa. Se pueden representar dos estructuras de Lewis para el nitrometano (CH_3NO_2), pero las dos estructuras tienen una carga positiva formal en el nitrógeno y una carga negativa en uno de los oxígenos. Por tanto, el nitrometano tiene una carga positiva en el átomo de nitrógeno y una carga negativa extendida por igual sobre los dos átomos de oxígeno. Los enlaces N—O están entre un enlace sencillo y uno doble, tal como se indica en la representación combinada siguiente:

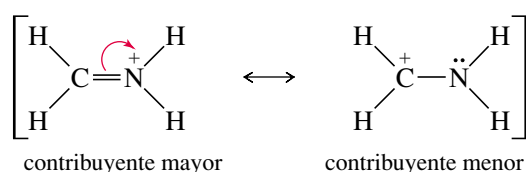


Recuerde que las formas de resonancia individuales no existen como especies químicas independientes. La molécula no «resuena» entre esas estructuras, es un híbrido con

características de ambas estructuras. Una analogía sería una mula, que es un híbrido de un caballo y un burro. La mula no «resuena» entre parecerse a un caballo o a un burro; simplemente es una mula, con el amplio dorso de un caballo y las grandes orejas de un burro.

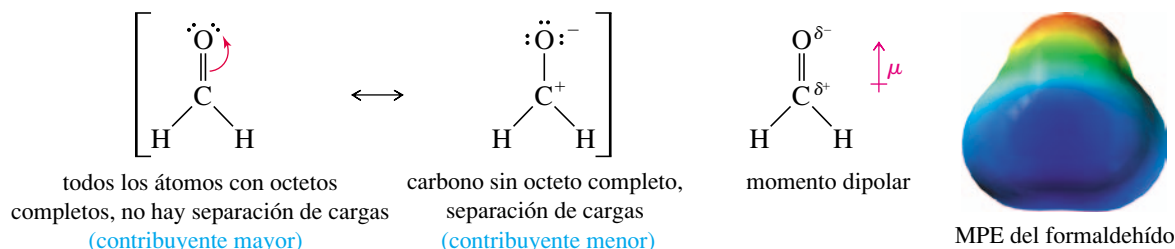
1.9B Contribución mayor o menor de las formas resonantes al híbrido de resonancia

Dos o más estructuras de Lewis correctas para un mismo compuesto pueden o no representar distribuciones de electrones de igual energía. A pesar de que formas de resonancia separadas no existen, se pueden estimar sus energías relativas como si existieran. La mayoría de las formas de resonancia estables son representaciones más cercanas de la molécula real que las menos estables. Las dos formas de resonancia del apartado anterior, para el ión acetato, tienen enlaces similares e idéntica energía. Lo mismo se puede decir para las dos formas de resonancia del nitrometano. Las formas de resonancia siguientes, por el contrario, tienen enlaces diferentes.



Las estructuras anteriores no tienen la misma energía estimada. La primera estructura tiene la carga positiva en el nitrógeno. La segunda tiene la carga positiva en el carbono, y el átomo de carbono no posee un octeto completo. La primera estructura es más estable ya que tiene un enlace adicional y todos los átomos tienen octetos completos. Muchos iones estables tienen una carga positiva en el átomo de nitrógeno con cuatro enlaces (*véase* la tabla resumen de la página 13). A la forma de resonancia más estable se la conoce como la **contribuyente mayor** y a la forma menos estable como la **contribuyente menor**. La estructura del compuesto real se parece más al contribuyente mayor que al contribuyente menor.

Muchas moléculas orgánicas tienen contribuyentes de resonancia mayor y menor. El formaldehído ($\text{H}_2\text{C}=\text{O}$) se puede representar con una carga negativa en el oxígeno, equilibrada por una carga positiva en el carbono. Esta forma de resonancia polar tiene mayor energía estimada que la estructura con doble enlace, porque tiene separación de cargas, menos enlaces y un átomo de carbono cargado positivamente con un octeto incompleto. La estructura con cargas separadas es solamente un contribuyente menor, pero ayuda a explicar por qué el enlace $\text{C}=\text{O}$ del formaldehído es muy polar, con una carga positiva parcial en el carbono y una carga negativa parcial en el oxígeno. El mapa de potencial electrostático (MPE) también muestra una región rica en electrones (rojo) alrededor del oxígeno y una región pobre en electrones (azul) alrededor del carbono en el formaldehído.



Cuando se representan las formas de resonancia, se intenta dibujar estructuras que sean lo más bajas posible en energía. Las mejores candidatas son las que tienen un número máximo de octetos y el máximo número de enlaces. Además, las estructuras tienen que tener la mínima cantidad de separación de cargas.

Sólo los electrones pueden estar deslocalizados. Al contrario que los electrones, los núcleos no pueden estar deslocalizados, deben permanecer en el mismo lugar, con las mismas distancias de enlace y los mismos ángulos en todos los contribuyentes a la resonancia. Las reglas generales siguientes serán útiles para representar estructuras de resonancias.

SUGERENCIA PARA RESOLVER PROBLEMAS

Para comparar las formas de resonancia se pueden utilizar los siguientes criterios, comenzando por el más importante:

1. Tantos octetos como sea posible.
2. Tantos enlaces como sea posible.
3. Si hay carga negativa se coloca en los átomos electronegativos.
4. La menor separación de cargas posible.

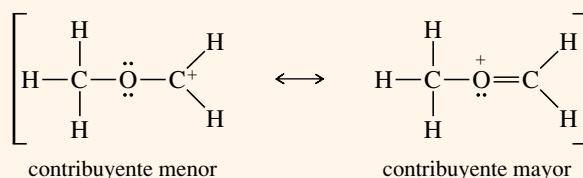
1. Todas las estructuras de resonancia deben ser estructuras de Lewis válidas para el compuesto.
2. Sólo se puede cambiar la posición de los electrones de una estructura a otra (los electrones de los dobles enlaces y pares solitarios son los que se cambian con más frecuencia). El núcleo no se puede cambiar de posición y los ángulos de enlace han de ser los mismos.
3. El número de electrones desapareados (si hay alguno) debe permanecer igual. La mayoría de los compuestos estables no tienen electrones desapareados y todos los electrones deben permanecer apareados en todas las estructuras de resonancia.
4. El contribuyente mayor a la resonancia es el que tiene menor energía.
Los buenos contribuyentes generalmente tienen todos los octetos satisfechos, con el máximo número de enlaces covalentes que sea posible y con una separación de cargas lo menor posible. Las cargas negativas son más estables en los átomos más electronegativos.
5. La estabilización por resonancia es más importante cuando sirve para deslocalizar una carga entre dos o más átomos.

PROBLEMA RESUELTO 1.2

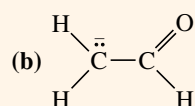
Para cada uno de los siguientes compuestos, represente las formas de resonancia importantes. Indique qué estructuras tienen contribuyentes mayores y menores, o si tienen la misma energía.

(a) $[\text{CH}_3\text{OCH}_2]^+$

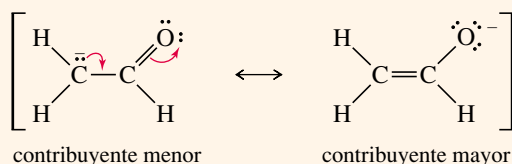
SOLUCIÓN



La primera estructura (menor) tiene un átomo de carbono con sólo seis electrones a su alrededor. La segunda estructura (mayor) tiene octetos en todos los átomos y un enlace adicional.



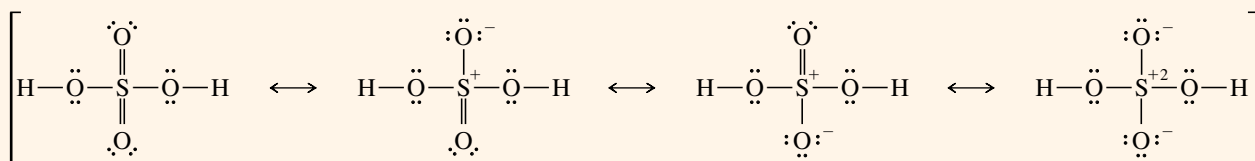
SOLUCIÓN



Las dos estructuras tienen octetos en el átomo de oxígeno y en el de carbono, y tienen el mismo número de enlaces. La primera estructura tiene la carga negativa en el carbono y la segunda la tiene en el oxígeno. El oxígeno es más electronegativo que el carbono, por lo tanto, la segunda estructura es el contribuyente mayor.

(c) H_2SO_4

SOLUCIÓN



La primera estructura, con más enlaces y menor separación de carga, es posible porque el azufre es un elemento de la tercera fila de la tabla periódica con orbitales *d* accesibles, lo que le da la posibilidad de expandir aparentemente su octeto. Por ejemplo, el SF_6 es un compuesto estable con 12 electrones alrededor del azufre. Sin embargo, algunos cálculos teóricos sugieren que la última estructura representada, con octetos en todos los átomos, podría ser la contribuyente mayor a la resonancia. No se puede predecir siempre el contribuyente mayor de un híbrido de resonancia.

PROBLEMA 1.7

Represente las formas de resonancia importantes de las siguientes moléculas e iones:

- (a) CO_3^{2-} (b) NO_3^- (c) NO_2^- (d) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2^+$
 (e) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2^-$ (f) SO_4^{2-} (g) $[\text{CH}_3\text{C}(\text{OCH}_3)_2]^+$

PROBLEMA 1.8

Para cada uno de los siguientes compuestos, represente las formas de resonancia importantes. Indique qué estructuras son las contribuyentes mayores y menores a la resonancia, o si tienen la misma energía.

- (a) $[\text{H}_2\text{CNO}_2]^-$ (b) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{NO}_2$ (c) $[\text{H}_2\text{COH}]^+$
 (d) H_2CNN (e) $[\text{H}_2\text{CCN}]^-$ (f) $\text{H}_2\text{N}-\overset{+}{\text{CH}}-\text{CH}=\text{CH}-\text{NH}_2$
 (g) $\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{-}{\text{CH}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$ (h) $\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$

SUGERENCIA**PARA RESOLVER PROBLEMAS**

Quando se representan formas de resonancia para iones, observe cómo se puede deslocalizar la carga entre varios átomos. Intente colocar una carga negativa sobre elementos electronegativos como el oxígeno y el nitrógeno. Intente, así mismo, colocar una carga positiva sobre todos los carbonos que sea posible, pero especialmente sobre los átomos que puedan alojar la carga positiva y tener un octeto completo; por ejemplo, el oxígeno (con tres enlaces) o el nitrógeno (con cuatro enlaces).

Los químicos orgánicos utilizan varias clases de fórmulas para representar los compuestos orgánicos. Algunas de estas fórmulas incluyen una notación específica que requiere una explicación. Las **fórmulas estructurales** indican qué átomos están enlazados a otros. Hay dos tipos de fórmulas estructurales: las estructuras de Lewis completas y las fórmulas estructurales condensadas. Además, hay varias formas de representar fórmulas estructurales condensadas. Según se ha visto, una estructura de Lewis simboliza un par de electrones enlazantes como un par de puntos o como una línea (—). Los pares solitarios de electrones se muestran como pares de puntos.

1.10**Fórmulas estructurales****1.10A Fórmulas estructurales condensadas**

Las **fórmulas estructurales condensadas** (Tabla 1.2) se representan sin mostrar todos los enlaces individuales. En una estructura condensada, cada átomo central se representa junto a los átomos a los que está enlazado. Los átomos enlazados a un átomo central a menudo se escriben a continuación del átomo central (CH_3CH_3 en lugar de $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$) incluso aunque no sea el orden del verdadero enlace. En muchos casos, si hay dos o más grupos idénticos, se puede utilizar un paréntesis y un subíndice para representar a todos estos grupos. Los electrones no enlazantes raramente se representan en las fórmulas estructurales condensadas.

TABLA 1.2 Ejemplos de fórmulas estructurales condensadas

Compuesto	Estructura de Lewis	Fórmula estructural condensada
etano	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ & \\ \text{H}-\text{C} & -\text{C}-\text{H} \\ & \\ \text{H} & \text{H} \end{array}$	CH_3CH_3
isobutano	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & & \\ \text{H}-\text{C} & -\text{C}- & \text{C}-\text{H} \\ & & \\ \text{H} & & \text{H} \\ & & \\ & \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ & & \\ & \text{H} & \end{array}$	$(\text{CH}_3)_3\text{CH}$
n-hexano	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & & & & & \\ \text{H}-\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C}-\text{H} \\ & & & & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$

(continúa en la página siguiente)

TABLA 1.2 (continuación)

Compuesto	Estructura de Lewis	Fórmula estructural condensada
dietil éter	$ \begin{array}{ccccccc} & \text{H} & \text{H} & & \text{H} & \text{H} & \\ & & & & & & \\ \text{H} & - \text{C} & - \text{C} & - \ddot{\text{O}} & - \text{C} & - \text{C} & - \text{H} \\ & & & & & & \\ & \text{H} & \text{H} & & \text{H} & \text{H} & \end{array} $	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ o $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ o $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$
etanol	$ \begin{array}{ccccc} & \text{H} & \text{H} & & \\ & & & & \\ \text{H} & - \text{C} & - \text{C} & - \ddot{\text{O}} & - \text{H} \\ & & & & \\ & \text{H} & \text{H} & & \end{array} $	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
alcohol isopropílico	$ \begin{array}{ccccc} & \text{H} & & \ddot{\text{O}} & - \text{H} & \text{H} \\ & & & & & \\ \text{H} & - \text{C} & - & \text{C} & - & \text{C} & - \text{H} \\ & & & & & \\ & \text{H} & & \text{H} & & \text{H} \end{array} $	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$
dimetilamina	$ \begin{array}{ccccc} & \text{H} & & \text{H} & \\ & & & & \\ \text{H} & - \text{C} & - & \ddot{\text{N}} & - \text{C} & - \text{H} \\ & & & & & \\ & \text{H} & & \text{H} & & \text{H} \end{array} $	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$

Cuando se escribe una fórmula estructural condensada para un compuesto que contiene enlaces dobles o triples, los enlaces múltiples con frecuencia se representan igual que en las estructuras de Lewis. La Tabla 1.3 muestra ejemplos de fórmulas estructurales condensadas que contienen enlaces múltiples. Observe que el grupo $-\text{CHO}$ de un aldehído y el grupo $-\text{COOH}$ de un ácido carboxílico se enlazan de forma diferente a como sugiere la notación condensada.

Como se puede observar en las Tablas 1.2 y 1.3, la diferencia entre una fórmula estructural de Lewis completa y una fórmula estructural condensada puede ser confusa. Los químicos con frecuencia representan las fórmulas con algunas partes condensadas y otras

TABLA 1.3 Fórmulas estructurales condensadas para dobles y triples enlaces

Compuesto	Estructura de Lewis	Fórmula estructural condensada
2-buteno	$ \begin{array}{ccccccc} & \text{H} & \text{H} & & \text{H} & & \\ & & & & & & \\ \text{H} & - \text{C} & - \text{C} & = \text{C} & - \text{C} & - \text{H} \\ & & & & & \\ & \text{H} & & \text{H} & \text{H} & \end{array} $	$\text{CH}_3\text{CHCHCH}_3$ o $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$
acetonitrilo	$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{C} \equiv \text{N} : \\ \\ \text{H} \end{array} $	CH_3CN o $\text{CH}_3\text{C} \equiv \text{N}$
acetaldehído	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \ddot{\text{O}} \\ \quad \\ \text{H} - \text{C} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array} $	CH_3CHO o $\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\underset{ }{\text{C}}}\text{H}$
acetona	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \ddot{\text{O}} \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} $	CH_3COCH_3 o $\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\underset{ }{\text{C}}}\text{CH}_3$
ácido acético	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \ddot{\text{O}} \\ \quad \\ \text{H} - \text{C} - \text{C} - \ddot{\text{O}} - \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array} $	CH_3COOH o $\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{OH}$ o $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$

completamente desarrolladas. El estudiante debería trabajar con las diferentes formas de representar las fórmulas para entender su significado.

PROBLEMA 1.9

Represente las estructuras de Lewis completas para las siguientes fórmulas estructurales condensadas:

- (a) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (b) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{Cl}$ (c) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCHCH}_2$
 (d) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ (e) CH_3COCN (f) $(\text{CH}_3)_3\text{CCOOH}$ (g) $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{CO}$

1.10B Fórmulas lineoangulares

Otra forma de representar las estructuras orgánicas es la **fórmula lineoangular**, algunas veces llamada **estructura esquelética** o de barras. Las fórmulas lineoangulares con frecuencia se usan en los compuestos cíclicos y muy ocasionalmente en los lineales. En una fórmula lineoangular, los enlaces están representados por líneas y los átomos de carbono vienen dados por los vértices o puntos de encuentro de dos líneas, o el punto del principio o final de la línea en el caso de los extremos. Los átomos de nitrógeno, de oxígeno y los halógenos se escriben con su símbolo, pero los átomos de hidrógeno frecuentemente no se simbolizan a no ser que vayan unidos a elementos que se han simbolizado. Se supone que cada átomo de carbono tiene los suficientes átomos de hidrógeno para que el total de sus enlaces sea cuatro. Los electrones no enlazantes raramente se representan. La Tabla 1.4 muestra algunos ejemplos de estas representaciones lineoangulares.

TABLA 1.4 Ejemplos de representaciones lineoangulares

Compuesto	Estructura condensada	Fórmula lineoangular
hexano	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	
2-hexeno	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	
3-hexanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	
2-ciclohexenona		
2-metilciclohexanol		
ácido nicotínico (vitamina, también llamada niacina)		

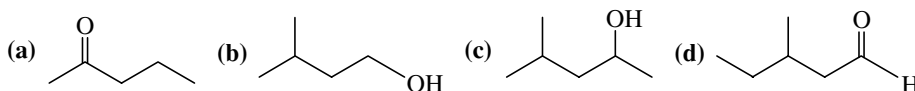
PROBLEMA 1.10

Escriba la estructura de Lewis correspondiente a las siguientes estructuras lineoangulares:

- (a)
- (b)
- (c)
- (d)
- (e)
- (f)
- (g)
- (h)

PROBLEMA 1.11

Represente las fórmulas estructurales condensadas correspondientes a las siguientes estructuras lineoangulares:



1.11

Fórmulas moleculares y fórmulas empíricas

Antes de poder escribir las posibles fórmulas estructurales de un compuesto, se necesita saber su fórmula molecular. La **fórmula molecular** simplemente informa del número de átomos de cada elemento que hay en una molécula de un compuesto. Por ejemplo, la fórmula molecular del 1-butanol es $C_4H_{10}O$.



1-butanol, fórmula molecular $C_4H_{10}O$

Cálculo de la fórmula empírica Las fórmulas moleculares se pueden determinar mediante un proceso que consta de dos pasos. El primer paso es la determinación de la **fórmula empírica**, o relación relativa entre los elementos presentes en la molécula. Suponga, por ejemplo, que en un compuesto desconocido, por análisis elemental cuantitativo, se encontró que contenía un 40.00% de carbono y un 6.67% de hidrógeno. La masa restante, 53.33%, se supone que era oxígeno. Para pasar esos números a una fórmula empírica, se puede seguir un procedimiento simple:

1. Suponga que la muestra contiene 100 g, por lo que los valores porcentuales dan el número de gramos de cada elemento. Dividiendo el número de gramos de cada elemento por la masa atómica se obtiene el número de moles de ese átomo en los 100 g de muestra.
2. Divida cada uno de los números de moles obtenidos en el paso anterior por el número más pequeño y redondee a la cifra entera más próxima. Este paso ha de conducir a la relación existente, expresada en números enteros, entre los elementos de la molécula.

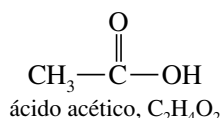
Para el compuesto desconocido, con los datos anteriores y siguiendo los pasos indicados, se obtendrían los siguientes resultados:

$$\begin{aligned} \frac{40.0 \text{ g C}}{12.0 \text{ g/mol}} &= 3.33 \text{ mol C}; & \frac{3.33 \text{ mol}}{3.33 \text{ mol}} &= 1 \\ \frac{6.67 \text{ g H}}{1.01 \text{ g/mol}} &= 6.60 \text{ mol H}; & \frac{6.60 \text{ mol}}{3.33 \text{ mol}} &= 1.98 \approx 2 \\ \frac{53.3 \text{ g O}}{16.0 \text{ g/mol}} &= 3.33 \text{ mol O}; & \frac{3.33 \text{ mol}}{3.33 \text{ mol}} &= 1 \end{aligned}$$

En el primer cálculo se divide el número de gramos de carbono por 12, el número de gramos de hidrógeno por 1 y el número de gramos de oxígeno por 16. Se comparan los resultados dividiendo todos los valores obtenidos por el número más pequeño, 3.33. El resultado final da una relación de un átomo de carbono por dos de hidrógeno y uno de oxígeno. Este resultado nos dice que la fórmula empírica es $C_1H_2O_1$ o CH_2O , que muestra solamente la relación de los elementos. La fórmula molecular puede ser un múltiplo cualquiera de la fórmula empírica, porque cualquier múltiplo también tiene la misma relación numérica entre los átomos de sus elementos. Fórmulas moleculares posibles son CH_2O , $C_2H_4O_2$, $C_3H_6O_3$, $C_4H_8O_4$, etc.

Cálculo de la fórmula molecular ¿Cómo se sabe cuál es la fórmula molecular correcta? Se puede elegir el verdadero múltiplo de la fórmula empírica cuando se conoce la masa molecular. Las masas moleculares de una sustancia se pueden determinar por métodos como el *descenso crioscópico* o el *aumento ebulloscópico* de un disolvente cuando contiene la sustancia desconocida a una concentración molar. Si el compuesto es volátil, se puede convertir en gas y utilizar su volumen para determinar el número de moles por la *ley de los gases ideales*. En la actualidad existen métodos entre los que se incluye la *espectrometría de masas*, que será tratada en el Capítulo 11.

Para el ejemplo anterior (fórmula empírica: CH_2O) supondremos que la masa molecular es aproximadamente 60. La masa de una unidad de CH_2O es 30, por lo que el compuesto contendrá el doble número de átomos. La fórmula molecular será $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$. Este compuesto podría ser el ácido acético.



En los Capítulos 12, 13 y 15 se usarán técnicas espectroscópicas para determinar la estructura completa de un compuesto una vez que se conozca su fórmula molecular.

PROBLEMA 1.12

Escriba la fórmula empírica y la fórmula molecular a partir de los análisis elementales siguientes. En cada caso, proponga al menos una estructura que corresponda a la fórmula molecular.

	C	H	N	Cl	PM(*)
(a)	40.0%	6.67%	0	0	90
(b)	32.0%	6.67%	18.7%	0	75
(c)	37.2%	7.75%	0	55.0%	64
(d)	38.4%	4.80%	0	56.8%	125

(*) Peso molecular.

SUGERENCIA

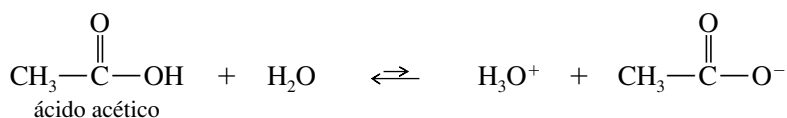
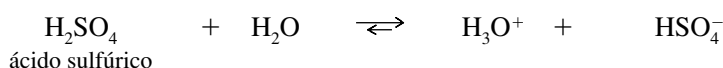
PARA RESOLVER PROBLEMAS

Si un análisis elemental no suma el 100%, el porcentaje que falta se supone que es de oxígeno.

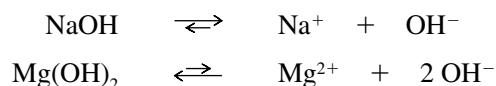
Las propiedades y la reactividad de los ácidos y de las bases son fundamentales para el estudio de la química orgánica. Hay que saber exactamente qué quieren decir los términos **ácido** y **base**. La mayoría de la gente estaría de acuerdo en que el H_2SO_4 es un ácido y el NaOH una base. ¿El BF_3 es un ácido o es una base? ¿El etileno ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$) es un ácido o una base? Para responder a estas preguntas se necesitan entender las tres definiciones diferentes de los ácidos y de las bases: la definición de Arrhenius, la de Brønsted-Lowry y la de Lewis.

La primera clasificación de los compuestos ácidos se hizo basándose en su sabor agrio. Los términos latinos *acidus* (agrio) y *acetum* (vinagre) dieron lugar a los términos actuales de *ácido* y *ácido acético*. Los compuestos alcalinos (bases) eran sustancias que neutralizaban a los ácidos, tales como la caliza y las cenizas de las plantas (en árabe, *al kalai*).

La *teoría de Arrhenius* se desarrolló al final del siglo diecinueve y definía los ácidos como sustancias que se disocian en el agua para formar iones H_3O^+ . Se asumió que los ácidos más fuertes, tales como el ácido sulfúrico (H_2SO_4), se disociaban mucho más que los ácidos débiles, tales como el ácido acético (CH_3COOH).



Según la definición de Arrhenius, las bases son sustancias que se disocian en solución acuosa para formar iones hidroxilo. Por otra parte se consideró que las bases fuertes, tales como el NaOH , se disociaban más que las débiles o que aquellas que se disuelven moderadamente, como el $\text{Mg}(\text{OH})_2$.



La acidez o basicidad de una solución acuosa (agua) de una sustancia se mide por la concentración de H_3O^+ en dicha disolución. Este valor también permite conocer implícitamente la concentración de OH^- , ya que estas dos concentraciones están relacionadas entre sí por la constante de ionización del agua:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1.00 \times 10^{-14} \quad (\text{a } 24^\circ\text{C})$$

1.12

Ácidos y bases de Arrhenius

En las soluciones neutras la concentración de $[\text{H}_3\text{O}^+]$ y de $[\text{OH}^-]$ son iguales,

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-7} M \text{ en una solución neutra}$$

Las soluciones ácidas y básicas poseen un exceso de $[\text{H}_3\text{O}^+]$ o de $[\text{OH}^-]$, respectivamente.

$$\text{ácidas: } [\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7} M \text{ y } [\text{OH}^-] < 10^{-7} M$$

$$\text{básicas: } [\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7} M \text{ y } [\text{OH}^-] > 10^{-7} M$$

Como estas concentraciones pueden abarcar un amplio rango de valores, la acidez o basicidad de una solución normalmente se mide en escala logarítmica. El **pH** se define como el logaritmo (en base 10), cambiado de signo, de la concentración de H_3O^+ .

$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}_3\text{O}^+]$$

Una solución neutra tiene un pH de 7, una solución ácida tiene un pH menor que 7 y una solución básica tiene un pH mayor que 7.

PROBLEMA 1.13

Calcule el pH de las siguientes soluciones:

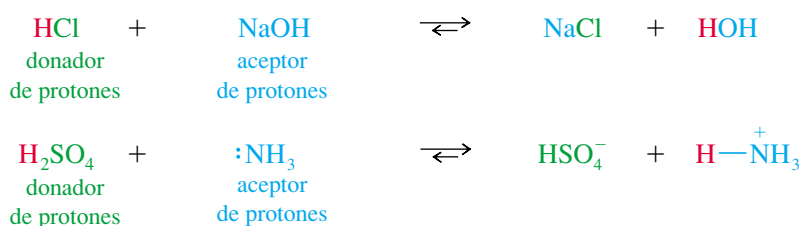
- (a) 5.00 g de HBr en 100 mL de solución acuosa.
- (b) 1.50 g de NaOH en 50 mL de solución acuosa.

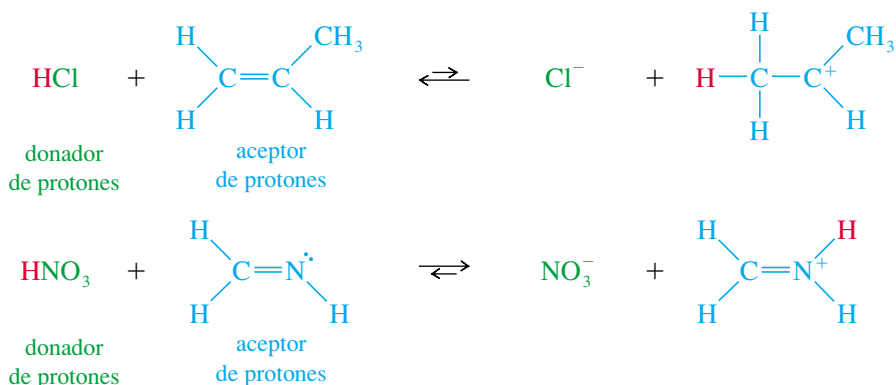
La definición de Arrhenius fue una contribución importante para poder entender muchos ácidos y muchas bases, pero no explica por qué un compuesto como el amoníaco (NH_3) neutraliza los ácidos, a pesar de no tener un ión hidróxido en su fórmula molecular. En la Sección 1.13 se explica una teoría más versátil de ácidos y bases que incluye al amoníaco y a una variedad más amplia de ácidos y bases orgánicos.

1.13 Ácidos y bases de Brønsted-Lowry

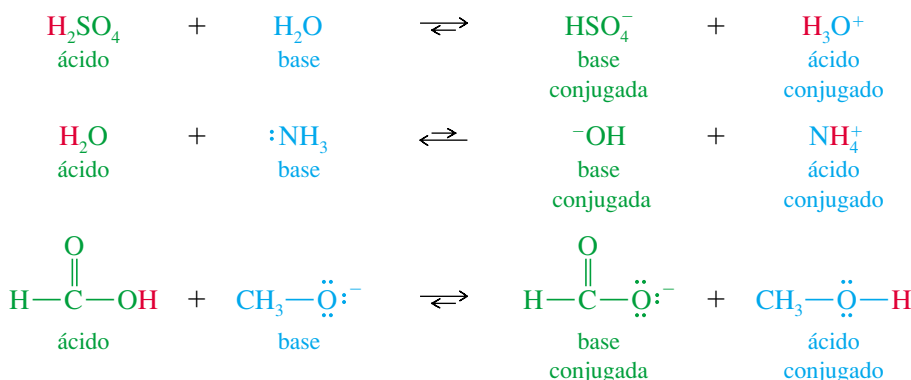
En 1923, Brønsted y Lowry definieron los ácidos y las bases teniendo en cuenta su capacidad de liberar o captar protones, respectivamente. Un **ácido de Brønsted-Lowry** es cualquier especie que puede donar un protón, y una **base de Brønsted-Lowry** es cualquier especie que puede aceptar un protón. Estas definiciones también incluyen todos los ácidos y bases de Arrhenius, ya que los compuestos que se disocian para dar H_3O^+ son donadores de protones y los compuestos que se disocian para dar OH^- son aceptores de protones (el ión hidróxido acepta un protón para formar H_2O).

Además de los ácidos y bases de Arrhenius, la definición de Brønsted-Lowry incluye también las bases que no tienen iones hidróxido, y que pueden aceptar protones. Observe los ejemplos siguientes de ácidos capaces de ceder protones a las bases. El NaOH es una base tanto si se considera la definición de Arrhenius o la de Brønsted-Lowry. Los tres ejemplos siguientes son bases de Brønsted-Lowry pero no bases de Arrhenius, ya que no tienen iones hidróxido.



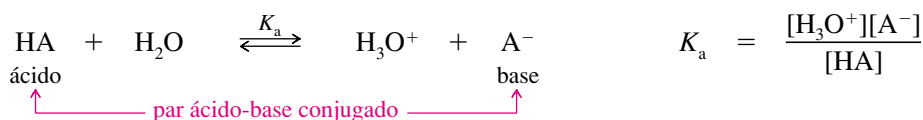


Cuando una base acepta un protón, se convierte en un ácido capaz de devolver ese protón. Cuando un ácido cede un protón, se convierte en una base capaz de aceptar de nuevo ese protón. Uno de los principios más importantes de la definición de Brønsted-Lowry es el concepto de **ácidos y bases conjugados**. Por ejemplo, el NH_3 y el NH_4^+ forman un par de ácido y base conjugados; el NH_3 es la base, cuando acepta un protón, se transforma en el ácido conjugado, NH_4^+ . Muchos compuestos (por ejemplo, el agua) pueden reaccionar como un ácido o como una base. A continuación se dan algunos ejemplos de pares ácido-base conjugados:



1.13A Fuerza de los ácidos

La fuerza de un ácido de Brønsted-Lowry se expresa de forma similar a la definición de Arrhenius, teniendo en cuenta su grado de ionización en agua. La reacción general de un ácido (HA) con agua es la siguiente:



A la K_a se la conoce con el nombre de *constante de disociación del ácido* y su valor indica la fuerza relativa del ácido. Cuanto más fuerte es el ácido, más se disocia, dando un valor de K_a mayor. Las constantes de disociación de un ácido varían en un intervalo amplio. Los ácidos fuertes se ionizan casi completamente en agua y sus constantes de disociación son superiores a 1. La mayoría de los ácidos orgánicos son ácidos débiles, con valores de K_a menores que 10^{-4} . Muchos compuestos orgánicos son ácidos extremadamente débiles; por ejemplo, el metano y el etano tienen un carácter ácido muy débil, su K_a es inferior a 10^{-40} .

Debido a este amplio margen de valores, las constantes de disociación ácida frecuentemente se expresan en escala logarítmica. El $\text{p}K_a$ de un ácido se define de forma parecida al pH: logaritmo (en base 10), con signo negativo, de la K_a .

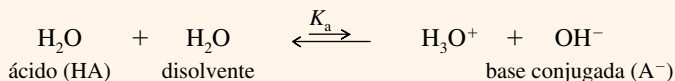
$$\text{p}K_a = -\log_{10} K_a$$

PROBLEMA RESUELTO 1.3

Calcule la K_a y el pK_a del agua.

SOLUCIÓN

El equilibrio que define la K_a del agua es:



El agua se comporta en esta disolución como ácido y como disolvente. La expresión del equilibrio es:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

Donde $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1.00 \times 10^{-14}$, constante del producto de ionización del agua.

La concentración de moléculas de H_2O en el agua simplemente es el número de moles de agua en 1 L (aproximadamente 1 kg).

$$\frac{1000 \text{ g/L}}{18 \text{ g/mol}} = 55.6 \text{ mol/L}$$

Haciendo la sustitución:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{55.6} = 1.8 \times 10^{-16} \text{ M}$$

El logaritmo de 1.8×10^{-16} es -15.7 , por lo que el pK_a del agua es 15.7.

**SUGERENCIA
PARA RESOLVER PROBLEMAS**

En la mayor parte de los casos, el pK_a de un ácido coincide con el valor del pH de un ácido disociado en un 50%. A un pH menor (más ácido), el ácido estará menos disociado; a un pH mayor (más básico), el ácido estará más disociado.

Los ácidos fuertes generalmente tienen valores de pK_a próximos a 0 y los ácidos débiles, como la mayoría de los ácidos orgánicos, tienen valores superiores a 4. *Los ácidos más débiles tienen valores de pK_a más elevados.* La Tabla 1.5 recoge los valores de K_a y pK_a de algunos de los compuestos inorgánicos y orgánicos más habituales. Observa que los valores de pK_a aumentan cuando los valores de K_a disminuyen.

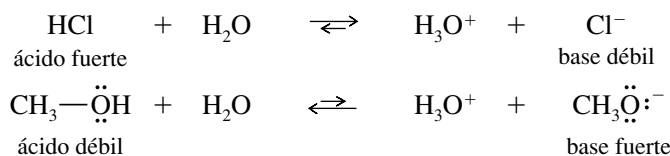
PROBLEMA 1.14

El amoníaco se encuentra en la Tabla 1.5 de dos formas, la forma básica y su ácido conjugado.

- Explique cómo el amoníaco puede actuar como base y como ácido. ¿Cuál de estas dos formas es más habitual en las soluciones acuosas?
- Explique por qué el agua puede actuar como ácido y como base.
- Explique por qué el metanol (CH_3OH) puede comportarse como ácido y como base. Escriba una ecuación para la reacción del metanol con el ácido sulfúrico.

1.13B Fuerza de las bases

La fuerza de un ácido es inversa a la fuerza de su base conjugada. Si un ácido (HA) es fuerte, su base conjugada (A^-) será débil, al ser estable en su forma aniónica; de lo contrario, el ácido HA no perdería fácilmente sus protones. Por lo tanto, la base conjugada de un ácido fuerte será una base débil. Por otra parte, si un ácido es débil, su conjugado es una base fuerte.

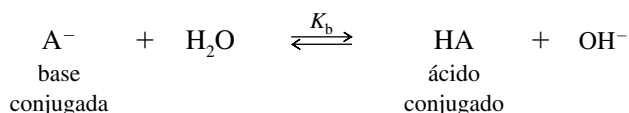


En la reacción de un ácido con una base, el equilibrio generalmente está desplazado hacia la formación de los ácidos y bases *débiles*. Por ejemplo, en las reacciones anteriores, el H_3O^+ es un ácido más débil que el HCl, pero un ácido más fuerte que el CH_3OH ; esto conlleva que el H_2O sea una base más fuerte que el Cl^- , pero más débil que el CH_3O^- .

TABLA 1.5 Fuerza relativa de algunos ácidos inorgánicos y orgánicos frecuentes, y sus bases conjugadas

	Ácido		Base conjugada	K_a	pK_a
ácidos fuertes	HCl ácido clorhídrico	$+ H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^-$	ion cloruro	1.6×10^2	-2.2
	HF ácido fluorhídrico	$+ H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + F^-$	ion fluoruro	6.8×10^{-4}	3.17
	$\begin{array}{c} O \\ \\ H-C-OH \end{array}$ ácido fórmico	$+ H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + \begin{array}{c} O \\ \\ H-C-O^- \end{array}$	ion formiato	1.7×10^{-4}	3.76
	$\begin{array}{c} O \\ \\ CH_3-C-OH \end{array}$ ácido acético	$+ H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + \begin{array}{c} O \\ \\ CH_3-C-O^- \end{array}$	acetano ion	1.8×10^{-5}	4.74
ácidos débiles	$H-C \equiv N:$ ácido cianhídrico	$+ H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + :C \equiv N:$	ion cianuro	6.0×10^{-10}	9.22
	$^+NH_4$ ion amonio	$+ H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + :NH_3$	amoniaco	5.8×10^{-10}	9.24
	CH_3-OH alcohol metílico	$+ H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3O^-$	metóxido ion	3.2×10^{-16}	15.5
	H_2O agua	$+ H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HO^-$	ion hidróxido	1.8×10^{-16}	15.7
muy débil	NH_3 amoniaco	$+ H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + :\ddot{N}H_2$	ion amiduro	10^{-33}	33
no ácido	CH_4 metano	$+ H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + :\ddot{C}H_3$	anión metilo	$<10^{-40}$	>40

La fuerza de una base se mide de forma similar a la de los ácidos, usando la constante de equilibrio de la reacción de hidrólisis:



La constante de equilibrio (K_b) para esta reacción se conoce con el nombre de *constante de disociación de la base* para la base A^- . Debido a que esta constante tiene un amplio rango de valores, frecuentemente se expresa en forma logarítmica. El pK_b se define como el logaritmo (en base 10), cambiado de signo, de la K_b .

$$K_b = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} \quad pK_b = -\log_{10} K_b$$

Cuando se multiplica K_a por K_b , se puede apreciar cómo la acidez de un ácido está relacionada con la basicidad de su base conjugada:

Las propiedades ácido-base de muchos productos naturales son importantes de cara a su aislamiento, a su distribución en el cuerpo y a justificar sus efectos terapéuticos. Por ejemplo, la morfina (p. 2), que se aísla de las adormideras (opio), llega al cerebro como base libre, en la que el nitrógeno no está cargado. Sin embargo, son sus especies cargadas las que actúan como analgésicas.

$$(K_a)(K_b) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14}$$

constante del producto de ionización del agua

$$(K_a)(K_b) = 10^{-14}$$

Aplicando logaritmos:

$$\text{p}K_a + \text{p}K_b = -\log 10^{-14} = 14$$

El producto de K_a por K_b siempre es igual a la constante del producto iónico del agua, 10^{-14} . Si el valor de K_a es grande, el valor de K_b será pequeño; es decir, cuanto más fuerte es un ácido, más débil es su base conjugada. De forma similar, un valor pequeño de K_a (ácido débil) implica un valor grande de K_b (base fuerte).

Cuanto más fuerte es un ácido, más débil es su base conjugada.

Cuanto más débil es un ácido, más fuerte es su base conjugada.

Las reacciones ácido-base favorecen la formación de ácidos más débiles y/o bases más débiles.

SUGERENCIA PARA RESOLVER PROBLEMAS

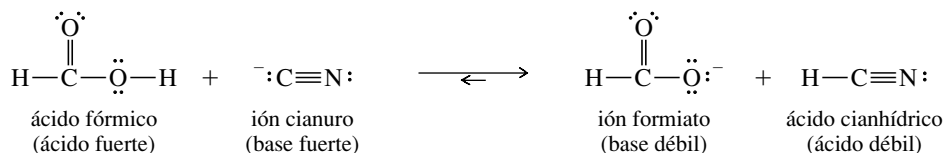
Un ácido donará un protón a la base conjugada de cualquier ácido que sea más débil (menor K_a o mayor $\text{p}K_a$).

PROBLEMA 1.15 (parcialmente resuelto)

Escriba las ecuaciones para las siguientes reacciones ácido-base. Utilice la información de la Tabla 1.5 para predecir si el equilibrio favorecerá a los reactivos o a los productos.

- | | |
|--|--|
| (a) $\text{HCOOH} + ^-\text{CN}$ | (b) $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{CH}_3\text{OH}$ |
| (c) $\text{CH}_3\text{OH} + \text{NaNH}_2$ | (d) $\text{NaOCH}_3 + \text{HCN}$ |
| (e) $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ | (f) $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{O}^-$ |

Solución para (a): el ión cianuro es la base conjugada del HCN; puede aceptar un protón del ácido fórmico:



Observando la Tabla 1.5, se aprecia que el ácido fórmico ($\text{p}K_a = 3.76$) es un ácido más fuerte que el HCN ($\text{p}K_a = 9.22$) y que el cianuro es una base más fuerte que el formiato. Resultan favorecidos, pues, los productos ácido y base más débiles.

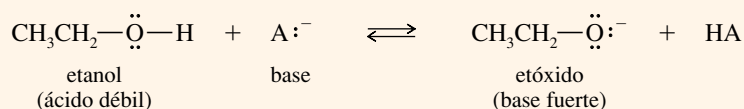
PROBLEMA RESUELTO 1.4

Cada uno de los compuestos siguientes puede actuar como un ácido. Escriba la reacción de cada compuesto con una base general (A^-) y la estructura de Lewis de la base conjugada que se obtiene.

- | | | |
|---------------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| (a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ | (b) CH_3NH_2 | (c) CH_3COOH |
|---------------------------------------|------------------------------|------------------------------|

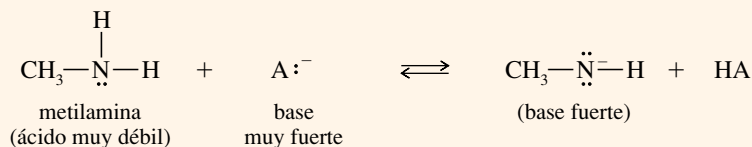
SOLUCIÓN

- (a) El etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) puede perder el protón del grupo $\text{O}-\text{H}$ para formar una base conjugada que es un ión orgánico análogo al ión hidroxilo.

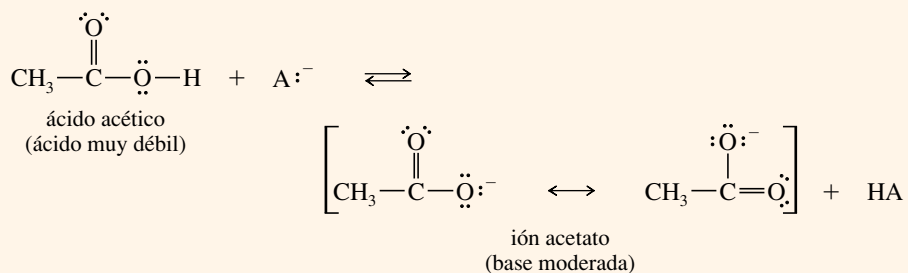


(Los protones del grupo $\text{C}-\text{H}$ son mucho menos ácidos que los protones del grupo $\text{O}-\text{H}$, porque el carbono es menos electronegativo que el oxígeno y, por lo tanto, la carga negativa es menos estable en el carbono.)

- (b) La metilamina (CH_3NH_2) es un ácido muy débil. Una base muy fuerte le puede sustraer un protón y dar lugar a una base conjugada fuerte.



- (c) El ácido acético (CH_3COOH) es un ácido moderadamente fuerte. Su base conjugada es el ión acetato que está estabilizado por resonancia.

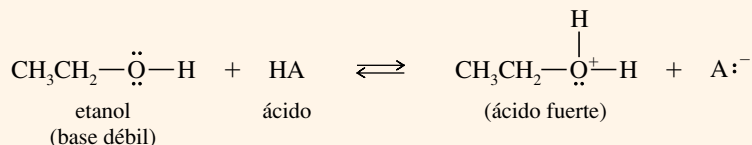


PROBLEMA RESUELTO 1.5

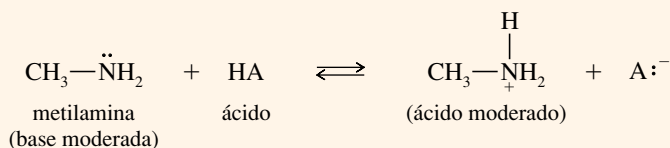
Cada uno de los compuestos del Problema resuelto 1.4 también pueden reaccionar como una base. Escriba la reacción de cada compuesto con un ácido general (HA) y las estructuras de Lewis del ácido conjugado que se obtiene.

SOLUCIÓN

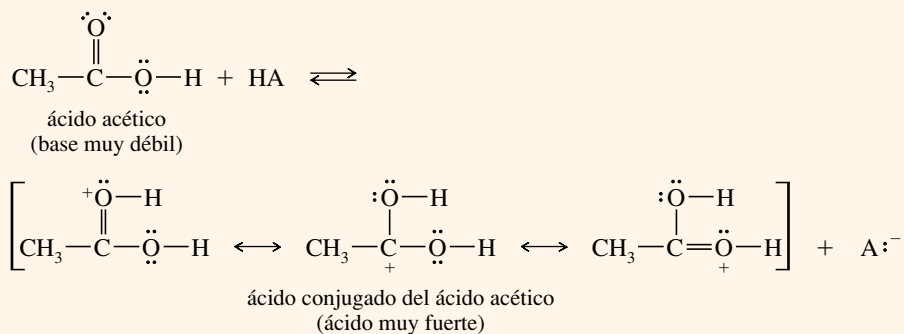
- (a) El etanol puede protonarse en su átomo de oxígeno. Observe que uno de los pares solitarios del oxígeno forma el nuevo enlace O—H.



- (b) El átomo de nitrógeno de la metilamina tiene un par de electrones que pueden enlazarse con un protón.



- (c) El ácido acético tiene electrones no enlazantes en los dos átomos de oxígeno. Cada uno de estos átomos de oxígeno podría protonarse, pero la protonación de oxígeno que forma parte del doble enlace está favorecida porque la protonación de este oxígeno da lugar a un ácido conjugado simétrico y estabilizado por resonancia.



PROBLEMA 1.16

El Problema resuelto 1.5(c) muestra la protonación del oxígeno con doble enlace del ácido acético. Escriba el producto obtenido de la protonación en el otro oxígeno (—OH). Explique por qué la protonación del oxígeno con doble enlace está favorecida.

PROBLEMA 1.17

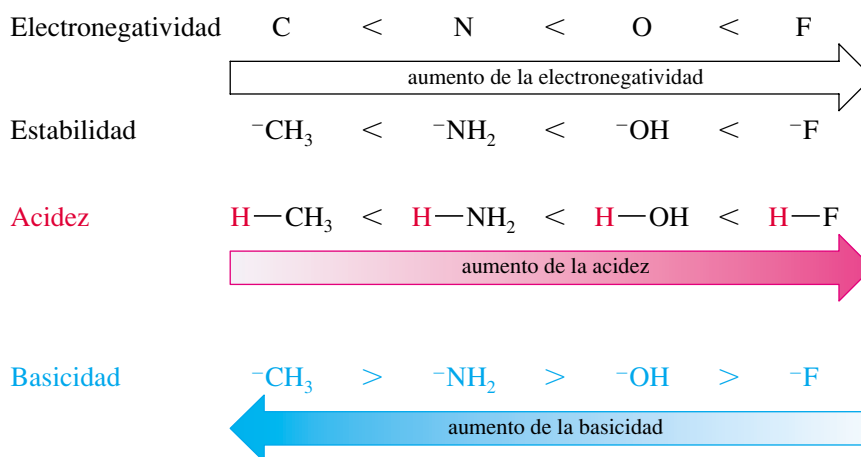
- (a) Ordene por orden decreciente de acidez el etanol, la metilamina y el ácido acético.
 (b) Ordene por orden decreciente de basicidad el etanol, la metilamina ($\text{p}K_b = 3.36$) y el ión etóxido ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$). En cada caso, explique las razones de este orden.

1.13C Efectos estructurales en la acidez

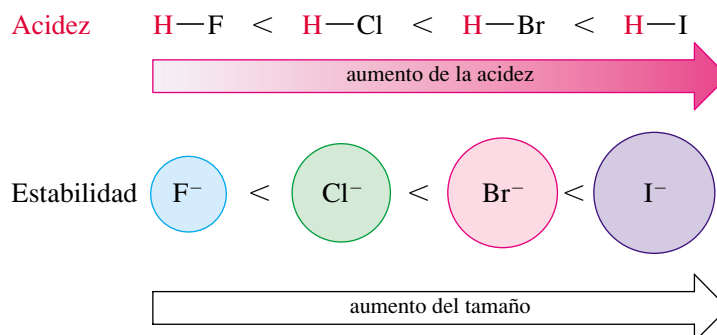
Cuando se observa una estructura, ¿cómo se puede predecir si el compuesto será un ácido fuerte o débil, o bien si no tendrá nada de carácter ácido? Según la teoría de Brønsted-Lowry, un ácido (HA) es un compuesto que ha de contener un átomo de hidrógeno que puede ser cedido como un protón. Un ácido fuerte debe formar una base conjugada estable (A^-) después de perder el protón.

La estabilidad de la base conjugada es una buena guía para conocer la fuerza del ácido. Los aniones más estables tienden a ser bases más débiles y sus ácidos conjugados tienden a ser ácidos más fuertes. Algunos de los factores que afectan a la estabilidad de las bases conjugadas son la electronegatividad, el tamaño y la resonancia.

Electronegatividad Cuanto más electronegativo sea un elemento, será capaz de adquirir una carga negativa con más facilidad, lo que dará lugar a una base conjugada más estable y a un ácido fuerte. La electronegatividad aumenta de izquierda a derecha en la tabla periódica.



Tamaño La carga negativa de un anión es más estable cuando se distribuye sobre una región del espacio más amplia. Si se considera una columna de la tabla periódica, la acidez aumenta hacia abajo, a medida que el tamaño de los elementos aumenta.



Estabilización por resonancia La carga negativa de una base conjugada puede estar deslocalizada entre dos o más átomos, y estabilizada por resonancia. Dependiendo de la electronegatividad que tengan esos átomos y de cómo se comparta esa carga, la deslocalización por resonancia con frecuencia es el efecto dominante que ayuda a la estabilización del anión. Observe las bases conjugadas siguientes:

Base conjugada	Ácido	pK _a
$\text{CH}_3\text{CH}_2-\ddot{\text{O}}:^-$ ión etóxido	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{OH}$ etanol	15.9 (ácido débil)
$\left[\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\cdot\cdot}{\parallel}}\text{C}-\ddot{\text{O}}:^- \longleftrightarrow \text{CH}_3-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\parallel}}\text{C}=\ddot{\text{O}}:^- \right]$ ión acetato	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{OH}$ ácido acético	4.74 (ácido moderado)
$\left[\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\cdot\cdot}{\parallel}}\text{S}-\ddot{\text{O}}:^- \longleftrightarrow \text{CH}_3-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\parallel}}\text{S}=\ddot{\text{O}}:^- \longleftrightarrow \text{CH}_3-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\parallel}}\text{S}=\ddot{\text{O}}:^- \right]$ ión metanosulfonato	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{S}-\text{OH}$ ácido metanosulfónico	-1.2 (ácido fuerte)

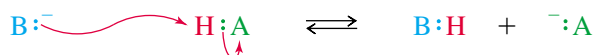
El ión etóxido es el más fuerte de las tres bases anteriores. El etóxido tiene una carga negativa localizada en un átomo de oxígeno; el ión acetato tiene una carga negativa compartida por dos átomos de oxígeno y el ión metanosulfonato tiene una carga negativa extendida sobre tres átomos de oxígeno. Los valores de los pK_a de los ácidos conjugados de esos aniones muestran que los ácidos son más fuertes si su desprotonación da lugar a bases conjugadas estabilizadas por resonancia.

PROBLEMA 1.18

Escriba las ecuaciones correspondientes a las reacciones ácido-base siguientes. Señale los ácidos y bases conjugados y justifique, si es el caso, su estabilización por resonancia escribiendo las posibles formas resonantes. Prediga si el equilibrio está desplazado hacia los reactivos o hacia los productos.

- (a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_3\text{NH}^-$ (b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} + \text{CH}_3\text{NHCH}_3$
 (c) $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4$ (d) $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{S}$
 (e) $\text{CH}_3\text{NH}_3^+ + \text{CH}_3\text{O}^-$ (f) $\text{CH}_3\text{O}^- + \text{CH}_3\text{COOH}$
 (g) $\text{CH}_3\text{SO}_3^- + \text{CH}_3\text{COOH}$

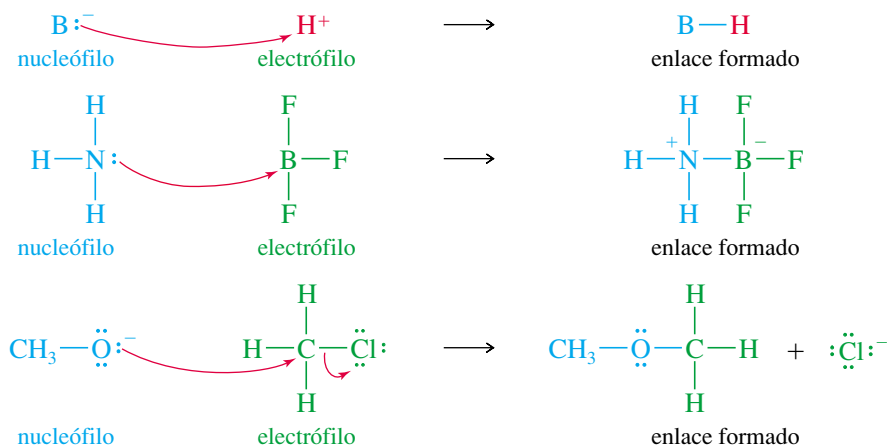
La definición de Brönsted-Lowry de ácidos y bases depende de la transferencia de un protón del ácido a la base. La base utiliza un par de electrones no enlazantes para formar un enlace con el protón. G. N. Lewis pensó que esta clase de reacciones no necesitaba obligatoriamente un protón para tener lugar. Una base podría usar su par solitario de electrones para enlazarse a algún otro átomo deficiente en electrones. En efecto, puede haber reacciones ácido-base desde el punto de vista de los *enlaces* que se forman y rompen, sin necesidad de que se transfiera un protón. La siguiente reacción muestra la transferencia del protón haciendo hincapié en los enlaces que se forman y que se rompen. Los químicos orgánicos utilizan de forma rutinaria flechas curvadas para mostrar el movimiento de los electrones que participan,



Las **bases de Lewis** son especies con electrones no enlazantes que pueden ser cedidos para formar nuevos enlaces. Los **ácidos de Lewis** son especies que pueden aceptar esos pares de electrones para formar nuevos enlaces. Debido a que un ácido de Lewis *acepta* un par de electrones, se le conoce como **electrófilo**, palabra derivada del griego, que significa «amante de electrones». A la base de Lewis se le llama **nucleófilo**, o «amante de los núcleos», ya que cede electrones a un núcleo que tenga un orbital vacío (o prácticamente vacío). En este libro, a veces se usan caracteres coloreados para enfatizar: azul para los nucleófilos, verde para los electrófilos y ocasionalmente rojo para los protones ácidos.

1.14 Ácidos y bases de Lewis

Las definiciones ácido-base de Lewis incluyen reacciones que no tienen ninguna relación con los protones. A continuación se muestran algunos ejemplos de reacciones ácido-base de Lewis. Observe que los ácidos y las bases de Brønsted-Lowry también están incluidos dentro de la definición de Lewis, siendo el protón un electrófilo. Las flechas curvadas (rojas) se usan para mostrar el movimiento de los electrones, generalmente desde el nucleófilo al electrófilo.

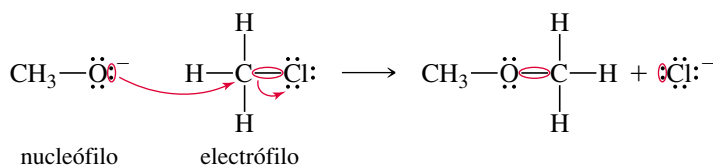


Algunos de los términos asociados con los ácidos y bases poseen significados específicos en química orgánica. Cuando un químico orgánico utiliza el término *base*, normalmente quiere decir «aceptor de protones» (una base de Brønsted-Lowry). De manera similar, el término *ácido* normalmente implica a un protón ácido (un ácido de Brønsted-Lowry). Cuando una reacción ácido-base implica la formación de un enlace con otro elemento (especialmente carbono), un químico orgánico denomina al donador de electrones *nucleófilo* (base de Lewis) y al aceptor de electrones, *electrófilo* (ácido de Lewis).

Las **flechas curvadas** se utilizan para mostrar el movimiento de un par de electrones desde el donador de electrones al aceptor de electrones. El movimiento de cada par de electrones implicado en formar o romper enlaces se indica por sus propias flechas separadas, como se muestra en las reacciones anteriores. En este libro, estas flechas curvadas se dibujan siempre en rojo. En la reacción anterior del CH₃O⁻ con CH₃Cl, una flecha curvada muestra el par solitario del oxígeno formando un enlace con el carbono; otra flecha curvada muestra que el par enlazante del C—Cl se separa del átomo de carbono y se transforma en un par solitario formando el ión Cl⁻.

SUGERENCIA PARA RESOLVER PROBLEMAS

Utilice una flecha curvada para cada par de electrones que participen en la reacción.



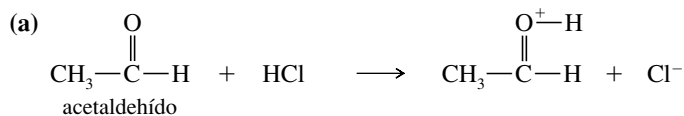
La flecha curvada se usa universalmente para seguir el camino del movimiento de los electrones en las reacciones; en este libro también se ha utilizado (en la Sección 1.9, por ejemplo) para seguir el movimiento de los electrones en las estructuras de resonancia, con objeto de representar el supuesto «flujo electrónico» cuando se pasaba de una estructura de resonancia a otra. Recuerde que los electrones no «fluyen» en las estructuras de resonancia, simplemente están deslocalizados. Este formalismo de las flechas nos ayuda, sin embargo, a comprender la interconversión entre las formas resonantes. Estas flechas curvadas se usan constantemente para seguir el camino de los electrones, tanto en el cambio de reactivos a productos como cuando imaginamos nuevas estructuras resonantes adicionales de un híbrido de resonancia.

PROBLEMA 1.19 (parcialmente resuelto)

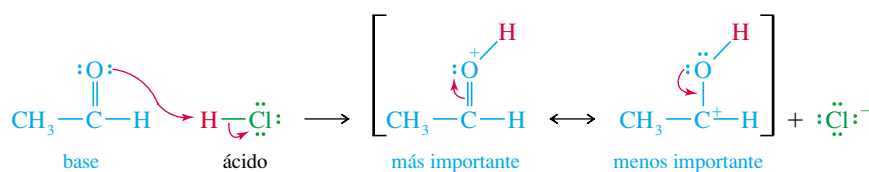
En las siguientes reacciones ácido-base:

- (1) Determine qué especies actúan como ácidos y cuáles como bases.
- (2) Utilice las flechas curvadas para mostrar el movimiento de los pares de electrones de las reacciones, así como el movimiento imaginario de electrones en los híbridos de resonancia de los productos.

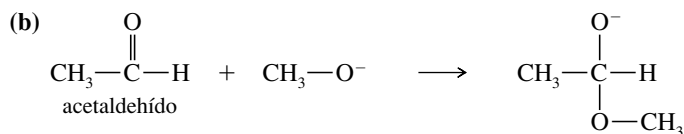
(3) Indique qué reacciones son las más apropiadas para poderlas incluir dentro de las reacciones ácido-base de Brønsted-Lowry.



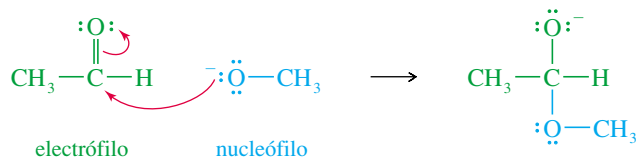
En esta reacción hay transferencia del protón del HCl al grupo C=O del acetaldehído, por tanto, es una reacción ácido-base de Brønsted-Lowry, donde el HCl actúa como ácido (donador de protones) y el acetaldehído actúa como base (aceptor de protones). Antes de dibujar una flecha curvada, recuerde que las flechas deben mostrar el movimiento de los electrones *desde* el donador del par de electrones (la base) *hasta* el aceptor del par de electrones (el ácido). Una flecha debe ir *desde* los electrones no enlazantes del acetaldehído *hasta* el átomo de hidrógeno del HCl y el enlace del ácido clorhídrico se ha de romper, con la formación del ión cloruro que ha captado los electrones del enlace H—Cl. Dibujar las flechas es fácil después de haber representado correctamente estructuras de Lewis de todos los reactivos y productos.



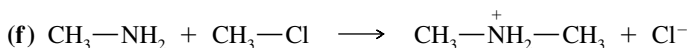
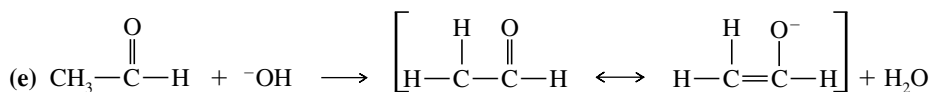
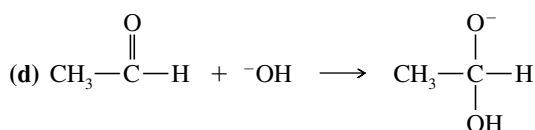
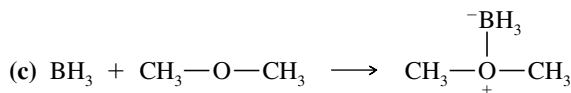
Las formas de resonancia del producto muestran que un par de electrones puede moverse entre el átomo de oxígeno y el enlace pi del C=O. La carga positiva está deslocalizada sobre los átomos de carbono y de oxígeno, con la mayor parte de la carga positiva sobre el oxígeno, ya que todos los octetos están completos en esa estructura de resonancia.



En este caso, ningún protón se ha transferido, por lo que no es una reacción ácido-base de Brønsted-Lowry. En su lugar, se ha formado un enlace entre el átomo de carbono del grupo C=O y el átomo de oxígeno del grupo CH₃—O[−]. Dibujar las estructuras de Lewis ayuda a ver que el grupo CH₃—O[−] (el nucleófilo en esta reacción) cede los electrones para formar el nuevo enlace con el acetaldehído (el electrófilo). Este resultado concuerda con la intuición de que un ión cargado negativamente es probablemente rico en electrones y por tanto un donador de electrones.



Observe que el acetaldehído actúa como nucleófilo (base) en (a) y como electrófilo en (b). Como la mayoría de los compuestos orgánicos, el acetaldehído puede ser tanto un ácido como una base. Actúa como una base si se le añade un ácido lo suficientemente fuerte para que ceda un par de electrones o capte un protón.



SUGERENCIA PARA RESOLVER PROBLEMAS

Las flechas curvadas se utilizan en los mecanismos para mostrar el *flujo de electrones* y no el movimiento de los átomos. Estas flechas curvadas se usarán constantemente a lo largo de este curso.

Glosario del Capítulo 1

Cada capítulo finaliza con un glosario que recoge los términos nuevos más importantes del capítulo. Estos glosarios son más que un diccionario en el que se buscan términos desconocidos conforme se los vaya encontrando (el índice sirve para este propósito). El glosario es una de las herramientas para revisar el capítulo, se puede leer cuidadosamente para saber si se entienden y se recuerdan todos los términos químicos mencionados. Cualquier concepto que no resulte familiar debería ser revisado volviendo a la página que aparece numerada en el mismo.

Ácido conjugado El ácido que resulta de la protonación de una base. (p. 23)

Ácido de Lewis, base de Lewis. Véase ácidos y bases.

Ácidos y bases (pp. 21-31)

(definiciones de Arrhenius)

Ácido: se disocia en agua para dar H_3O^+ .

Base: se disocia en agua para dar OH^- .

(definiciones de Brønsted-Lowry)

Ácido: donador de protones.

Base: aceptor de protones.

(definiciones de Lewis)

Ácido: aceptor de un par de electrones (electrófilo).

Base: donador de un par de electrones (nucleófilo).

Base conjugada La base que resulta de la pérdida de un protón de un ácido. (p. 23)

Cargas formales Método para hacer un seguimiento de las cargas, el cual permite mostrar qué carga habría en una determinada estructura de Lewis. (p. 11)

Densidad electrónica Probabilidad relativa de encontrar un electrón en una cierta región del espacio. (p. 3)

Electrófilo Aceptor de un par de electrones. (p. 29)

Electronegatividad Medida de la capacidad de un elemento para atraer electrones. Los elementos con electronegatividades más altas atraen a los electrones con más fuerza. (p. 10)

Electrones de valencia Electrones que se encuentran en la capa externa más alejada del núcleo. (p. 6)

Electrones no enlazantes Electrones de valencia que no se utilizan en el enlace. A un par de electrones no enlazantes con frecuencia se le denomina **par solitario**. (p. 7)

Enlace covalente Enlace que se forma por la compartición de electrones en la región que hay entre dos núcleos. (p. 7)

Enlace sencillo: enlace covalente en el que se comparte un par de electrones. (p. 8)

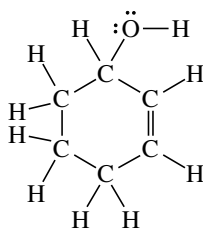
Enlace doble: enlace covalente en el que se comparte dos pares de electrones. (p. 8)

Enlace triple: enlace covalente en el que se comparte tres pares de electrones. (p. 8)

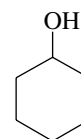
Enlace covalente polar Enlace covalente en el que los electrones se comparten de forma desigual. Cuando los electrones están igualmente compartidos se llama **enlace covalente no polar**. (p. 9)

Enlace iónico Enlace que se produce por la atracción de iones que tienen carga opuesta. El enlace iónico normalmente da lugar a la formación de una gran estructura cristalina en tres dimensiones. (p. 7)

Estructura de Lewis Fórmula estructural que muestra todos los electrones de valencia, con los enlaces simbolizados por líneas (—) o por pares de puntos, y los electrones no enlazantes simbolizados por puntos. (p. 7)



estructura de Lewis del 2-ciclohexenol



2-ciclohexenol
fórmula lineoangular equivalente

Flechas curvadas El dibujar flechas curvadas es un método que se utiliza para seguir el camino de los electrones cuando se mueven desde el nucleófilo al electrófilo (o dentro de una molécula) durante el transcurso de una reacción. (p. 30)

Fórmula empírica Relación numérica de los átomos en un compuesto. (p. 20). Véase también **fórmula molecular**.

Fórmula lineoangular (estructura esquelética o de barras) Fórmula estructural con enlaces representados por líneas; los átomos de carbono son los puntos de encuentro entre dos líneas o el final de la línea cuando está en el extremo de la cadena. Los átomos de nitrógeno, de oxígeno y los halógenos se representan, pero los átomos de hidrógeno no. Se supone que cada átomo de carbono tiene los hidrógenos suficientes para que en total tenga cuatro enlaces. (p. 19)

Fórmula molecular Número de átomos de cada elemento que forman parte de una molécula de un compuesto. La **fórmula empírica** simplemente da la relación de los átomos de los diferentes elementos. Por ejemplo, la fórmula molecular de la glucosa es $C_6H_{12}O_6$; su fórmula empírica es CH_2O . Ni la fórmula empírica ni la fórmula molecular dan información estructural. (p. 4)

Fórmulas estructurales Una **fórmula estructural completa** (tal como una estructura de Lewis) muestra todos los átomos y enlaces en la molécula. Una **fórmula estructural condensada** muestra cada átomo central y los átomos con los que está enlazado. Una **fórmula lineoangular** supone que hay un átomo de carbono donde dos líneas se encuentren, o donde la línea comience o termine. Véanse los ejemplos de la Sección 1.10. (p. 17)

Híbrido de resonancia Molécula o ión para el cual se pueden representar dos o más estructuras de Lewis válidas, diferenciándose solamente en la posición de los electrones de valencia. Estas estructuras de Lewis se conocen como **formas de resonancia** o **estructuras de resonancia**. Las formas de resonancia individuales no existen, pero se puede estimar sus energías relativas. A las estructuras más importantes (de energía más baja) se las conoce como **contribuyentes mayores**, y a las estructuras menos importantes (energía más alta), como **contribuyentes menores**. Cuando una carga se reparte entre dos o más átomos por resonancia, se dice que está **deslocalizada** y que la molécula está **estabilizada por resonancia**. (pp. 13-16)

Isótopos Átomos con el mismo número de protones pero diferente número de neutrones. Átomos del mismo elemento pero con diferentes masas atómicas. (p. 3)

Mapa de potencial electrostático (MPE) Representación molecular calculada por computador que utiliza colores para mostrar la distribución de carga en una molécula. En la mayoría de los casos, el MPE utiliza el color rojo para indicar las regiones ricas en electrones (potencial electrostático más negativo) y azul para indicar las regiones pobres en electrones (potencial electrostático más positivo). Los colores intermedios naranja, amarillo y verde indican regiones con potenciales electrostáticos intermedios. (p. 10)

Momento dipolar (μ) Medida de la polaridad de un enlace (o una molécula), proporcional al producto de la separación de cargas por la longitud de enlace. (p. 10)

Nodo Región de un orbital con densidad electrónica cero. (p. 4)

Nucleófilo Donador de par de electrones (base de Lewis). (p. 29)

Orbital Estado de energía permitida para un electrón que rodea a un núcleo; función de probabilidad que define la distribución de la densidad electrónica en el espacio. El *principio de exclusión de Pauli* afirma que un orbital sólo puede ser ocupado por dos electrones, como máximo, si los espines de éstos están apareados. (p. 3)

Orbitales degenerados Orbitales con energías idénticas. (p. 4)

Par solitario Par de electrones no enlazantes. (p. 7)

pH Medida de la acidez de una solución, definido como el logaritmo (en base 10), cambiado de signo, de la concentración de H_3O^+ . $pH = -\log_{10}[H_3O^+]$. (p. 22)

Plano nodal Región plana (plano) del espacio con densidad electrónica cero. (p. 4)

Química orgánica Definición nueva: química de los compuestos de carbono. Definición antigua: estudio de los compuestos derivados de los organismos vivos y sus productos naturales. (p. 1)

Regla de Hund Cuando hay dos orbitales o más con la misma energía (orbitales degenerados) vacíos, la configuración de energía más baja se consigue colocando los electrones en orbitales diferentes (con espines paralelos), mejor que colocándolos apareados en el mismo orbital. (p. 6)

Regla del octeto Los átomos generalmente se enlazan para que sus capas de valencia se completen con electrones (configuración de gas noble). Para los elementos de la segunda fila de la tabla periódica, esta configuración tiene ocho electrones de valencia. (p. 6)

Valencia Número de enlaces que normalmente forma un átomo. (p. 9)

Vitalismo Creencia en que la síntesis de compuestos orgánicos requiere la presencia de una «fuerza vital». (p. 1)

Pautas esenciales para resolver los problemas del Capítulo 1

1. Escribir e interpretar las fórmulas estructurales de Lewis, condensadas y lineoangulares. Indicar qué átomos tienen cargas formales.
2. Escribir formas de resonancia y usarlas para predecir la estabilidad.
3. Calcular fórmulas empíricas y moleculares de composiciones elementales.
4. Predecir la acidez y la basicidad relativa basada en la estructura, en el enlace y en la resonancia de los pares ácido-base conjugados.
5. Calcular, usar e interpretar los valores de K_a y pK_a .
6. Identificar nucleófilos (bases de Lewis) y electrófilos (ácidos de Lewis) y escribir ecuaciones de reacciones ácido-base de Lewis utilizando flechas curvadas para mostrar el flujo de los electrones.

Problemas

Es fácil engañarse a uno mismo pensando que se entiende la química orgánica cuando realmente no se entiende. Según se van leyendo a lo largo de este libro, todos los conceptos y las ideas pueden tener sentido, pero todavía no se ha aprendido a combinar y a usar esos conceptos e ideas. Un examen es un trance duro para darse cuenta de que realmente no se han entendido los contenidos.

La mejor forma de aprender química orgánica es aplicarla. Por supuesto se necesita leer y releer todo el material del capítulo, pero este nivel de entendimiento es justamente el comienzo. Se proponen problemas para poder trabajar con las ideas, aplicándolas a nuevos compuestos y reacciones que no se han visto con anterioridad. Al resolver problemas, uno se ve obligado a utilizar los conceptos y a entender lo que antes no se había comprendido, también se aumenta el nivel de autoestima y de habilidad para realizar los exámenes.

En cada capítulo se incluyen varias clases de problemas. Hay problemas dentro de los capítulos, que se introducen como ejemplos y explican cómo se han de resolver. Se ha de realizar ese tipo de problemas según se vaya leyendo el capítulo para asegurarse de que se han entendido los conceptos. Las soluciones de muchos de estos problemas se encuentran al final de libro. Los Problemas del final de cada capítulo proporcionan una experiencia adicional en el uso de los conceptos y obligan a pensar con detenimiento sobre las ideas expuestas en el texto. Para algunos de estos problemas se incluyen soluciones breves al final del libro, sin embargo, se pueden encontrar soluciones más detalladas de los mismos en el *Manual de Soluciones*.

Estudiar química orgánica sin resolver problemas es como lanzarse al aire sin paracaídas. Al principio parece divertido, pero después puede resultar duro para aquellos que carezcan de preparación.

1.20 Defina y ponga un ejemplo para cada término:

- | | | |
|------------------------------------|----------------------------|-------------------------------|
| (a) isótopos | (b) orbital | (c) nodo |
| (d) orbitales degenerados | (e) electrones de valencia | (f) enlace iónico |
| (g) enlace covalente | (h) estructura de Lewis | (i) electrones no enlazantes |
| (j) enlace sencillo | (k) enlace doble | (l) enlace triple |
| (m) enlace polar | (n) cargas formales | (o) formas de resonancia |
| (p) fórmula molecular | (q) fórmula empírica | (r) ácido y base de Arrhenius |
| (s) ácido y base de Brønsted-Lowry | (t) ácido y base de Lewis | (u) electrófilo |
| (v) nucleófilo | | |

1.21 Nombre el elemento que corresponda a cada configuración electrónica.

- (a) $1s^2 2s^2 2p^2$ (b) $1s^2 2s^2 2p^4$ (c) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ (d) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$

1.22 Hay una pequeña sección de la tabla periódica que se debe conocer en química orgánica. Escriba de memoria esta parte, realizando los siguientes pasos:

- (a) Haga una lista, de memoria, de los elementos de las dos primeras filas de la tabla periódica, junto con su número de electrones de valencia.
 (b) Use esta lista para construir las dos primeras filas de la tabla periódica.
 (c) Los compuestos orgánicos a veces contienen azufre, fósforo, cloro, bromo y yodo. Añada estos elementos a la tabla periódica.

1.23 Para cada compuesto, diga si el enlace es covalente, iónico, o intermedio entre covalente e iónico.

- (a) NaCl (b) NaOH (c) CH_3Li (d) CH_2Cl_2 (e) NaOCH_3 (f) HCO_2Na (g) CF_4

1.24 (a) El PCl_3 y el PCl_5 son compuestos estables. Escriba la estructura de Lewis para los dos compuestos.

- (b) El NCl_3 es un compuesto conocido, pero todos los intentos de sintetizar el NCl_5 han fracasado. Escriba las estructuras de Lewis para el NCl_3 y una hipotética para el NCl_5 , y explique por qué el NCl_5 es una estructura improbable.

1.25 Escriba una estructura de Lewis para cada una de las especies.

- (a) N_2H_4 (b) N_2H_2 (c) $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ (d) CH_3CN (e) CH_3CHO (f) $\text{CH}_3\text{S(O)CH}_3$
 (g) H_2SO_4 (h) CH_3NCO (i) $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{OCH}_3$ (j) $\text{CH}_3\text{C(NH)CH}_3$ (k) $(\text{CH}_3)_3\text{CNO}$

1.26 Escriba una estructura de Lewis para cada compuesto. Incluya todos los pares de electrones no enlazantes.

- (a) $\text{CH}_3\text{CHCHCH}_2\text{CHCHCOOH}$ (b) $\text{NCCH}_2\text{COCH}_2\text{CHO}$
 (c) $\text{CH}_2\text{CHCH(OH)CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ (d) $\text{CH}_3\text{CH(CH}_3\text{)CH}_2\text{C(CH}_2\text{CH}_3\text{)}_2\text{CHO}$

1.27 Escriba la fórmula lineoangular de todos los compuestos del Problema 1.26.

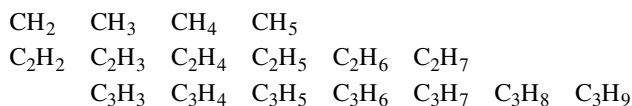
1.28 Escriba las estructuras de Lewis para:

- (a) dos compuestos de fórmula C_4H_{10} (b) dos compuestos de fórmula $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$
 (c) dos compuestos de fórmula $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$ (d) dos compuestos de fórmula $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$

1.29 Represente una fórmula estructural completa y una fórmula estructural condensada para:

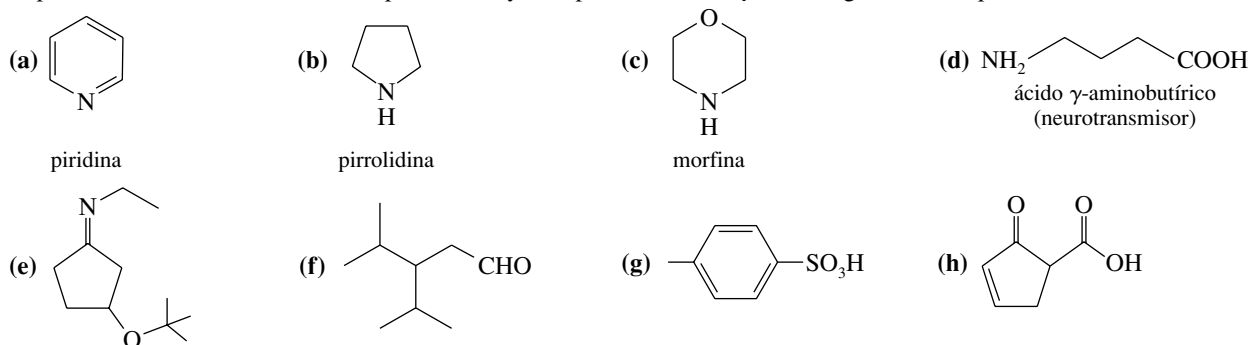
- (a) tres compuestos de fórmula $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ (b) cinco compuestos de fórmula $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$

1.30 Alguna de las siguientes fórmulas moleculares corresponde a compuestos estables. Represente, cuando sea posible, una estructura estable para cada fórmula.



Proponga una regla general que dé el número de átomos de hidrógeno en los hidrocarburos estables.

1.31 Represente estructuras de Lewis completas, incluyendo pares solitarios, para los siguientes compuestos:



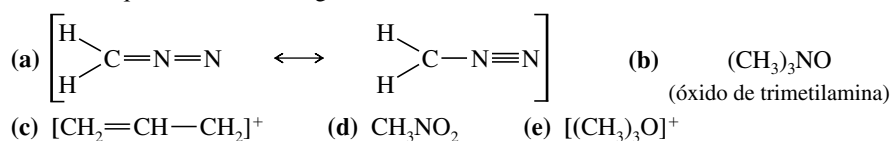
1.32 Escriba la fórmula molecular de todos los compuestos del Problema 1.31.

1.33 Un compuesto X, aislado de la lanolina (grasa de la lana de oveja), tiene un fuerte aroma a calcetines sucios sudados. Un análisis cuidadoso mostró que el compuesto X contenía un 62.0% de carbono y un 10.4% de hidrógeno. No se encontró nitrógeno ni halógenos.

- (a) Escriba la fórmula empírica del compuesto X.
 (b) La determinación del peso molecular mostró que el compuesto X tenía un peso molecular aproximadamente igual a 117; encuentre la fórmula molecular del compuesto X.
 (c) Hay muchas estructuras posibles que tienen esa fórmula molecular. Represente las fórmulas estructurales completas de cuatro de ellas.

1.34 Para cada una de las siguientes estructuras:

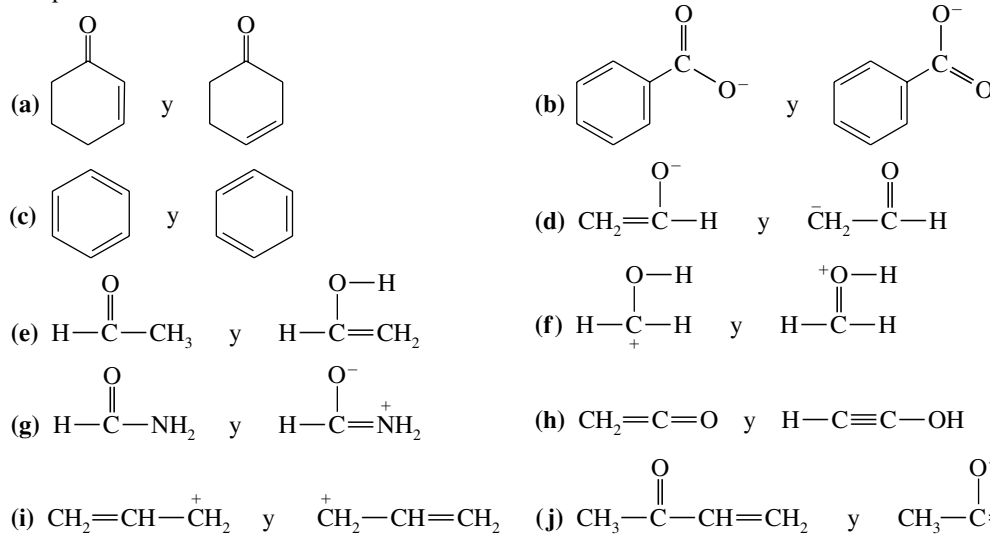
- (1) Represente una estructura de Lewis, poniendo también los electrones no enlazantes.
 (2) Calcule la carga formal de todos los átomos excepto del hidrógeno. Todos son eléctricamente neutros excepto aquellos en los que se indica su carga.



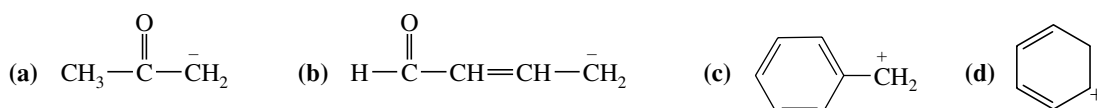
1.35 (1) Teniendo en cuenta la electronegatividad, establezca la dirección de los momentos dipolares de los siguientes enlaces.
 (2) En cada caso, prediga si el momento dipolar es relativamente grande o pequeño.

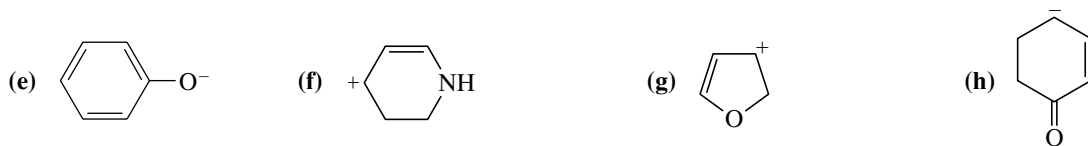
- (a) C—Cl (b) C—H (c) C—Li (d) C—N (e) C—O
 (f) C—B (g) C—Mg (h) N—H (i) O—H (j) C—Br

1.36 Determine si los siguientes pares de estructuras son diferentes compuestos o solamente formas de resonancia del mismo compuesto.



1.37 Represente las formas de resonancia importantes para mostrar la deslocalización de cargas en los iones siguientes:





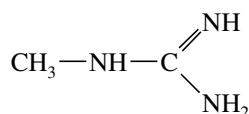
1.38

- (a) Represente las formas de resonancia para el SO_2 (conectividad $\text{O}-\text{S}-\text{O}$).
 (b) Represente las formas de resonancia para el ozono (conectividad $\text{O}-\text{O}-\text{O}$).
 (c) El dióxido de azufre tiene una forma de resonancia más que el ozono, explique por qué esa estructura no es posible para el ozono.

*1.39

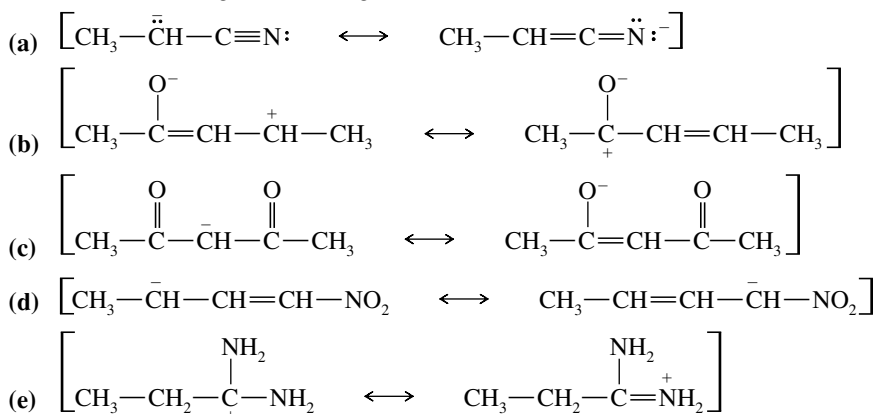
El compuesto siguiente puede protonarse en cualquiera de los átomos de nitrógeno, no obstante, uno de esos nitrógenos es mucho más básico que los otros.

- (a) Represente las formas de resonancia importantes de los productos de protonación de cada uno de los tres átomos de nitrógeno.
 (b) Determine qué átomo de nitrógeno es el más básico.



1.40

En los siguientes apartados de formas de resonancia, señale los contribuyentes mayor y menor, y diga qué estructuras tienen la misma energía. Si falta alguna forma de resonancia, añádala.



1.41

Para cada par de iones, determine cuál es más estable. Use formas de resonancia para explicar las respuestas.

- (a) $\text{CH}_3-\overset{+}{\text{CH}}-\text{CH}_3$ o $\text{CH}_3-\overset{+}{\text{CH}}-\text{OCH}_3$
 (b) $\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{+}{\text{CH}}-\text{CH}_3$ o $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\overset{+}{\text{CH}}_2$
 (c) $\overset{-}{\text{CH}}_2-\text{CH}_3$ o $\overset{-}{\text{CH}}_2-\text{C}\equiv\text{N}:$



1.42

Ordene las siguientes especies por orden creciente de acidez, explicando las razones de este ordenamiento.



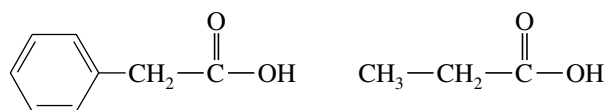
1.43

Ordene las siguientes especies por orden creciente de basicidad, explicando las razones de este ordenamiento.



1.44

La K_a del ácido fenilacético es 5.2×10^{-5} y el pK_a del ácido propiónico es 4.87.

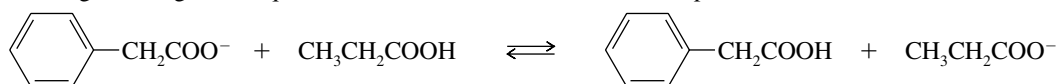


ácido fenilacético, $K_a = 5.2 \times 10^{-5}$ ácido propiónico, $pK_a = 4.87$

- (a) Calcule el pK_a del ácido fenilacético y la K_a del ácido propiónico.

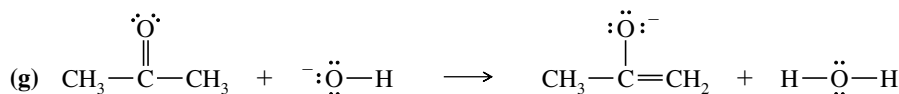
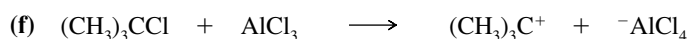
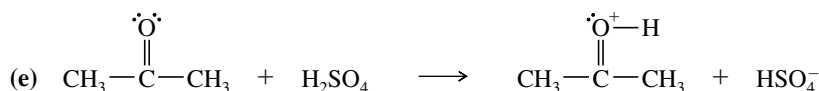
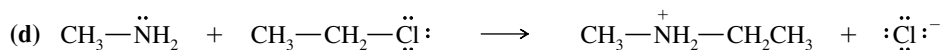
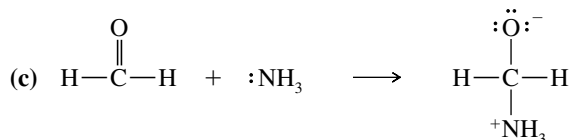
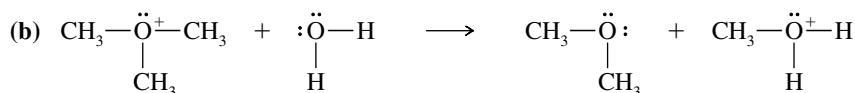
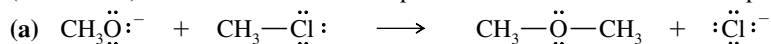
(b) ¿Cuál de los dos ácidos es el más fuerte? Calcule cuánto más fuerte es uno que otro.

(c) Prediga si el siguiente equilibrio favorecerá a los reactivos o a los productos.



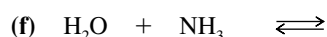
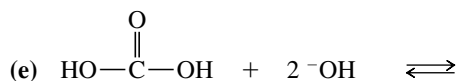
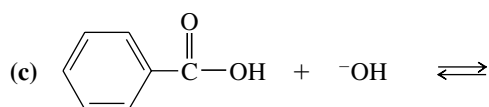
1.45

En las siguientes reacciones ácido-base clasifique los reactivos como ácidos de Lewis (electrófilos) o bases de Lewis (nucleófilos). Utilice flechas curvadas para indicar el movimiento de los pares de electrones en las reacciones.



1.46

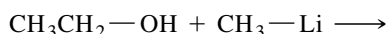
Prediga los productos de las siguientes reacciones ácido-base:



*1.47

El metilítio (CH_3Li) a menudo se usa como base en reacciones orgánicas.

(a) Prediga los productos de la siguiente reacción ácido-base:



(b) ¿Cuál es el ácido conjugado del CH_3Li ? ¿Qué es el CH_3Li ?, ¿una base fuerte o débil?

*1.48

En 1984, Edward A. Doisy de la Universidad de Washington extrajo 1 360 kg de ovarios de cerda para aislar unos pocos miligramos de estradiol puro, una potente hormona femenina. Doisy quemó 5.00 mg de esa preciada muestra en oxígeno y encontró que se obtenían 14.54 mg de CO_2 y 3.97 mg de H_2O .

(a) Determine la fórmula empírica del estradiol.

(b) La masa molecular del estradiol se determinó posteriormente y se encontró que era de 272. Determine la fórmula molecular del estradiol.

Chemsoft®

Química Orgánica

Recopilación

José A. - UH NMSM



2009

Química Orgánica

Recopilación

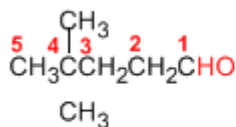
Índice.

- i. Nomenclatura de Aldehídos y Cetonas*
- ii. Preparación de Aldehídos y Cetonas*
- iii. Formación de Hidratos*
- iv. Formación de Hemiacetales*
- v. Formación de Acetales*
- vi. Formación de Acetales Cíclicos*
- vii. Acetales Como Grupos Protectores*
- viii. Formación de Iminas*
- ix. Formación de Oximas*
- x. Formación de Hidrazonas*
- xi. Formación de Azinas*
- xii. Formación de Semicarbazonas*
- xiii. Ensayo de la 2,4 - Dinitrofenilhidrazina*
- xiv. Formación de Cianhídrinas*
- xv. Reacción de Wittig*
- xvi. Oxidación de Baeyer Villiger*
- xvii. Problemas Nomenclatura Aldehídos y Cetonas*
- xviii. Problemas Resueltos de Aldehídos y Cetonas*
- xix. Teorías de Enoles y Enolatos*

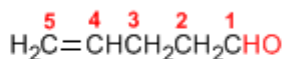
Nomenclatura de Aldehídos y Cetonas

Los aldehídos se nombran reemplazando la terminación **-ano** del alcano correspondiente por **-al**. No es necesario especificar la posición del grupo aldehído, puesto que ocupa el extremo de la cadena (localizador 1).

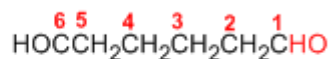
Cuando la cadena contiene dos funciones aldehído se emplea el sufijo **-dial**.



4,4-Dimetilpentanal

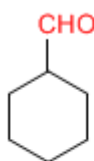


Hex-4-enal

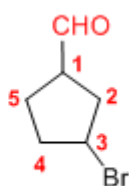


Pentanodial

El grupo **-CHO** unido a un ciclo se llama **-carbaldehído**. La numeración del ciclo se realiza dando localizador 1 al carbono del ciclo que contiene el grupo aldehído.



Ciclohexanocarbaldehído

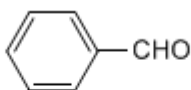


3-Bromociclopentanocarbaldehído

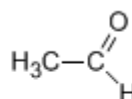
Algunos nombres comunes de aldehídos aceptados por la IUPAC son:



Formaldehído
(Metanal)

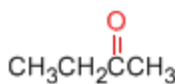


Benzaldehído
(Bencenocarbaldehído)

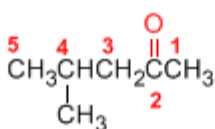


Acetaldehído
(Etanal)

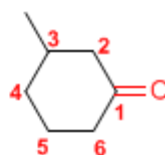
Las cetonas se nombran sustituyendo la terminación **-ano** del alcano con igual longitud de cadena por **-ona**. Se toma como cadena principal la de mayor longitud que contiene el grupo carbonilo y se numera para que éste tome el localizador más bajo.



Butanona

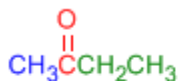


4-Metil-2-pentanona

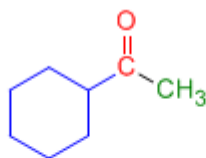


3-Metilciclohexanona

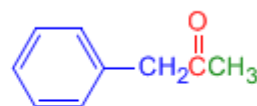
Existe un segundo tipo de nomenclatura para las cetonas, que consiste en nombrar las cadenas como sustituyentes, ordenándolas alfabéticamente y terminando el nombre con la palabra **cetona**.



Etil metil cetona



Ciclohexil metil cetona



Fenil metil cetona

[Siguiente >](#)

[\[Volver\]](#)

Charles Friedel (1832 - 1899)



Origen: Químico frances..

Lugar de nacimiento: Estrasburgo.

Formación: estudió química en la Universidad de Berlín entre 1895 y 1899, consiguiendo el doctorado este año.

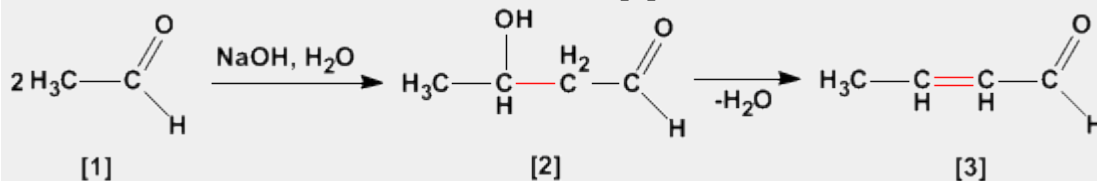
Docencia: Profesor en la Universidad de la Sorbona.

Investigación: Obtuvo el alcohol propílico. En 1877, Friedel y Crafts describieron por primera vez la reacción del benceno con un haloalcano en presencia de un ácido de Lewis. Esta reacción produce la alquilación del benceno y se conoce como alquilación de Friedl-Crafts.

Premio Nobel:

Aldólica (Condensación)

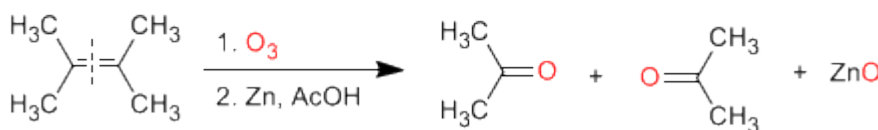
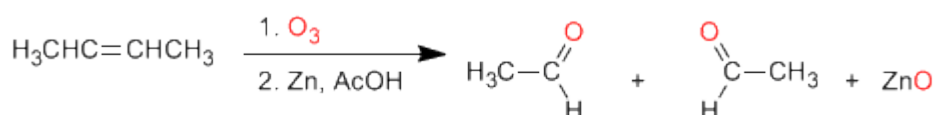
La condensación aldólica es una reacción de aldehídos o cetonas **[1]** que forma 3-hidroxicarbonilos (aldoles) **[2]**. El 3-hidroxialdehído **[2]** bajo condiciones de deshidratación por calentamiento rinde un aldehído alfa,beta-insaturado **[3]**.



Preparación de aldehídos y cetonas

Los aldehídos y cetonas pueden ser preparados por oxidación de alcoholes, ozonólisis de alquenos, hidratación de alquinos y acilación de Friedel-Crafts como métodos de mayor importancia.

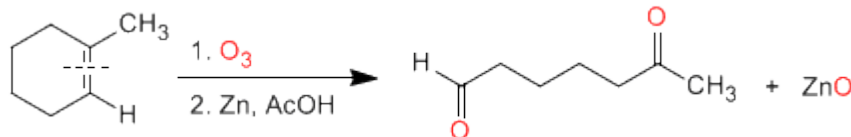
a) **Ozonólisis de alquenos:** Los alquenos rompen con ozono formando aldehídos y/o cetonas. Si el alqueno tiene hidrógenos vinílicos da aldehídos. Si tiene dos cadenas carbonadas forma cetonas.



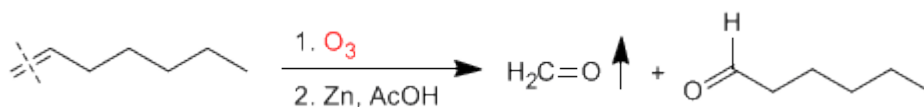
Ozonólisis

Los alquenos simétricos y terminales permiten la preparación de carbonilos mediante ozonólisis

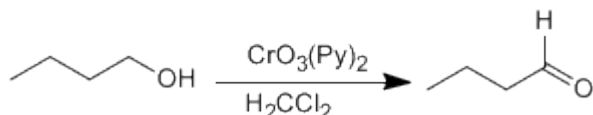
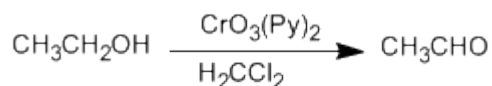
La ozonólisis de alquenos cíclicos produce compuestos dicarbonílicos:



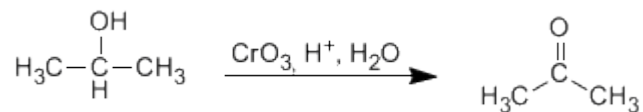
Los alquenos terminales rompen formando metanal, que separa fácilmente de la mezcla por su bajo punto de ebullición.



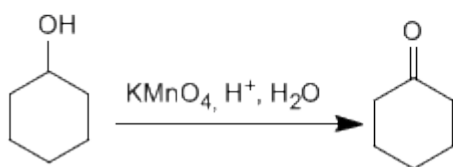
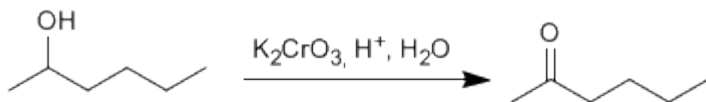
b) **Oxidación de alcoholes:** Los alcoholes primarios y secundarios se oxidan para dar aldehídos y cetonas respectivamente. Deben tomarse precauciones en la oxidación de alcoholes primarios, puesto que sobreoxidan a ácidos carboxílicos en presencia de oxidantes que contengan agua. En estos caso debe trabajarse con reactivos anhidros, como el clorocromato de piridino en diclorometano (PCC), a temperatura ambiente.



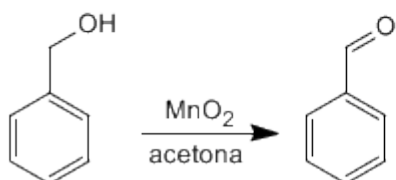
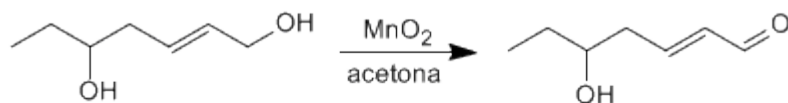
Los alcoholes secundarios dan cetonas por oxidación. Se emplean como oxidantes permanganato, dicromato, trióxido de cromo.



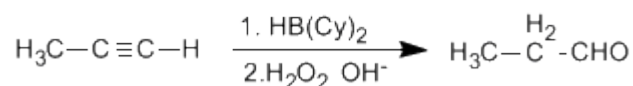
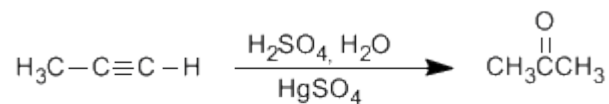
La oxidación supone la pérdida de dos hidrógenos del alcohol. Los alcoholes terciarios no pueden oxidar puesto que carecen de hidrógeno sobre el carbono.



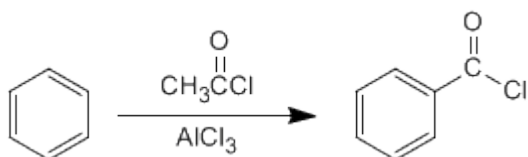
Los alcoholes alílicos y bencílicos se transforman en aldehídos o cetonas por oxidación con dióxido de manganeso en acetona. Esta reacción tiene una elevada selectividad y no oxida alcoholes que no se encuentren en dichas posiciones.



c) **Hidratación de alquinos:** Los alquinos se pueden hidratar Markovnikov, formando cetonas, o bien antiMarkovnikov, para formar aldehídos.



d) **Acilación de Friedel-Crafts:** La introducción de grupos acilo en el benceno permite la preparación de cetonas con cadenas aromáticas.



Otto Paul Hermann Diels (1876 - 1954)



Origen: Químico alemán.

Lugar de nacimiento: Königshütte (hoy Chorzów, Polonia).

Formación: estudió química en la Universidad de Berlín entre 1895 y 1899, consiguiendo el doctorado este año.

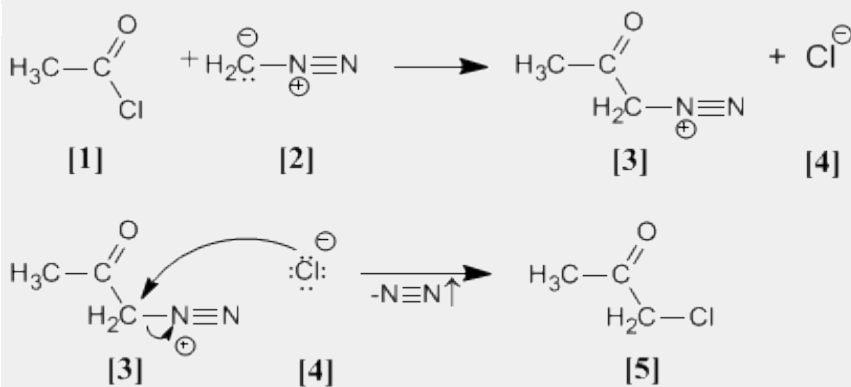
Docencia: profesor y jefe del departamento de química en la Universidad de Berlín. En 1916, tomó el puesto de profesor de Química en la Universidad de Kiel, cargo que no dejó hasta su jubilación en 1945.

Investigación: En 1906 descubrió el anhídrido malónico. Investigó en reacciones de deshidrogenación con selenio. Síntesis de α -dicetonas. Pero su trabajo más importante es la reacción de Diels - Alder.

Premio Nobel: En 1950 recibió el Premio Nobel junto a Kurt Alder

Arndt Eistert (Síntesis)

Cloruro de acetilo [1] se trata con diazometano [2] rindiendo la sal de diazonio [3]. El cloruro [4] producido reacciona con la sal de diazonio para dar la α -clorocetona [5].

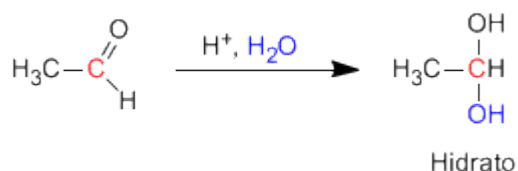


Síntesis de Arndt Eistert

Esta reacción permite transformar haluros de alcanoilo en cetonas halogenadas en su posición alfa.

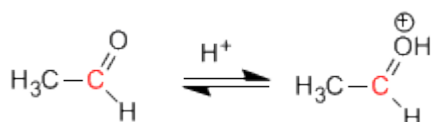
Formación de Hidratos

Los aldehídos y cetonas reaccionan en medio ácido acuoso para formar hidratos. El mecanismo consta de tres etapas. La primera y más rápida consiste en la protonación del oxígeno carbonílico. Esta protonación produce un aumento de la polaridad sobre el carbono y favorece el ataque del nucleófilo. En la segunda etapa el agua ataca al carbono carbonilo, es la etapa lenta del mecanismo. En la tercera etapa se produce la desprotonación del oxígeno formándose el hidrato final.

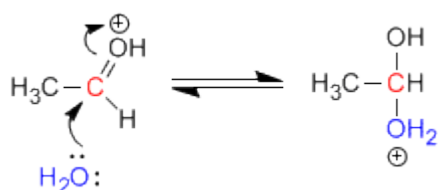


Mecanismo de la reacción

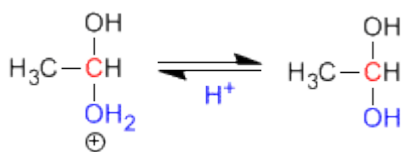
Etapa 1. Protonación del oxígeno carbonílico.



Etapa 2. Ataque nucleófilo del agua al carbonilo protonado.



Etapa 3. Desprotonación del hidrato





Origen: Químico estadounidense.

Lugar de nacimiento: Budapest

Formación: Se doctoró en la Universidad de Budapest en 1949

Docencia: Trabajó en el departamento de química orgánica de la Academia de Ciencias de Hungría y posteriormente en la Universidad de Cleveland.

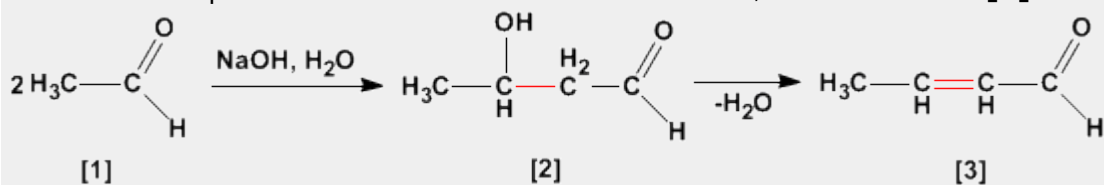
Industria: Trabajó en los laboratorios de la Dow Chemical de Ontario

Investigación: Olah consiguió preparar carbocationes estables utilizando componentes extremadamente ácidos.

Premio Nobel: En 1994 obtuvo el premio Nobel de Química por sus investigaciones sobre los carbocationes

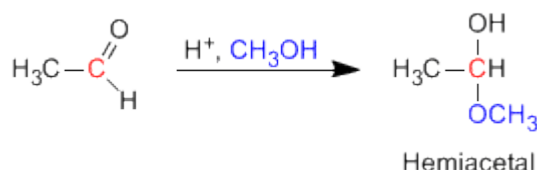
Aldólica (Condensación)

La condensación aldólica es una reacción de aldehídos o cetonas **[1]** que forma 3-hidroxicarbonilos (aldoles) **[2]**. El 3-hidroxialdehído **[2]** bajo condiciones de deshidratación por calentamiento rinde un aldehído alfa,beta-insaturado **[3]**.



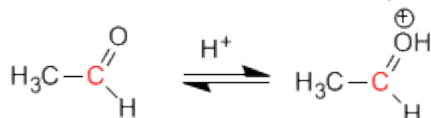
Formación de Hemiacetales

Los hemiacetales se forman por reacción de un equivalente de alcohol con el grupo carbonilo de un aldehído o cetona. Esta reacción se cataliza con ácido y es equivalente a la formación de hidratos.

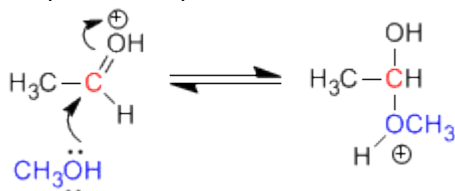


Mecanismo de la reacción:

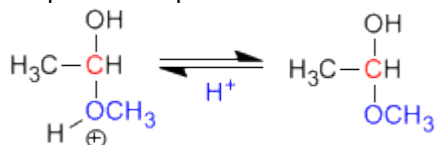
Etapas 1. Protonación del oxígeno carbonílico.



Etapas 2. Ataque nucleófilo del metanol al carbonilo protonado.



Etapas 3. Desprotonación del hemiacetal



Otto Paul Hermann Diels (1876 - 1954)



Origen: Químico alemán.

Lugar de nacimiento: Königshütte (hoy Chorzów, Polonia).

Formación: estudió química en la Universidad de Berlín entre 1895 y 1899, consiguiendo el doctorado este año.

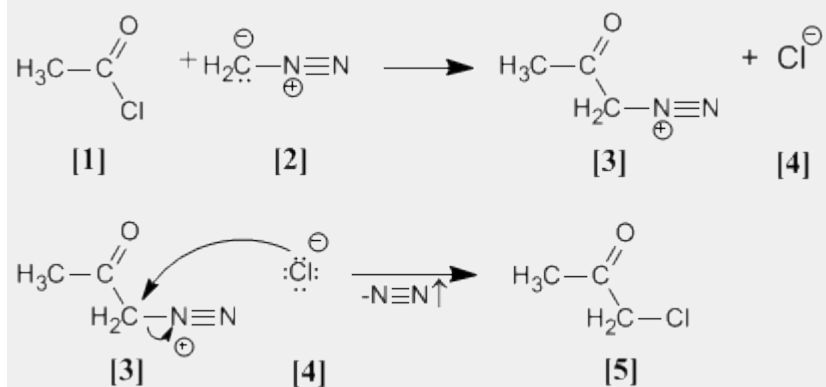
Docencia: profesor y jefe del departamento de química en la Universidad de Berlín. En 1916, tomó el puesto de profesor de Química en la Universidad de Kiel, cargo que no dejó hasta su jubilación en 1945.

Investigación: En 1906 descubrió el anhídrido malónico. Investigó en reacciones de deshidrogenación con selenio. Síntesis de α -dicetonas. Pero su trabajo más importante es la reacción de Diels - Alder.

Premio Nobel: En 1950 recibió el Premio Nobel junto a Kurt Alder

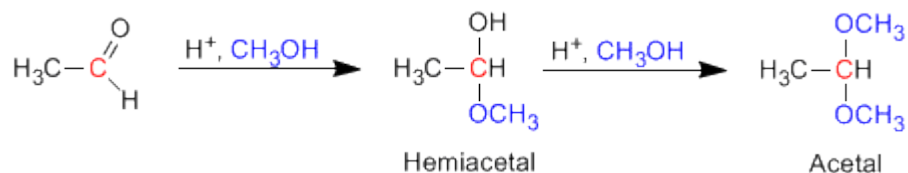
Arndt Eistert (Síntesis)

Cloruro de acetilo **[1]** se trata con diazometano **[2]** rindiendo la sal de diazonio **[3]**. El cloruro **[4]** producido reacciona con la sal de diazonio para dar la α -clorocetona **[5]**.



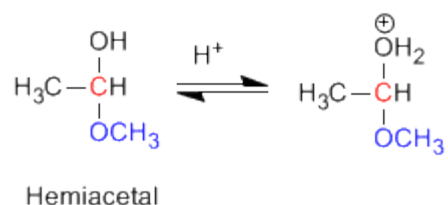
Formación de Acetales

Los aldehídos y cetonas reaccionan con alcoholes bajo condiciones de catálisis ácida, formando en una primera etapa hemiacetales, que posteriormente evolucionan por reacción con un segundo equivalente de alcohol a acetales.

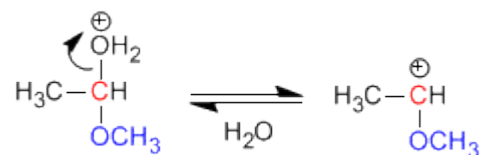


Mecanismo para la formación de acetales

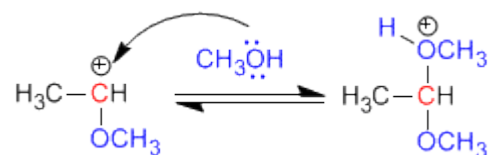
Etapa 1. Protonación del grupo hidroxilo



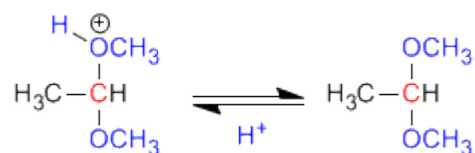
Etapa 2. Pérdida de agua.



Etapa 3. Ataque del alcohol al carbocatión



Etapa 4. Desprotonación del acetal



Otto Paul Hermann Diels (1876 - 1954)



Origen: Químico alemán.

Lugar de nacimiento: Königshütte (hoy Chorzów, Polonia).

Formación: estudió química en la Universidad de Berlín entre 1895 y 1899, consiguiendo el doctorado este año.

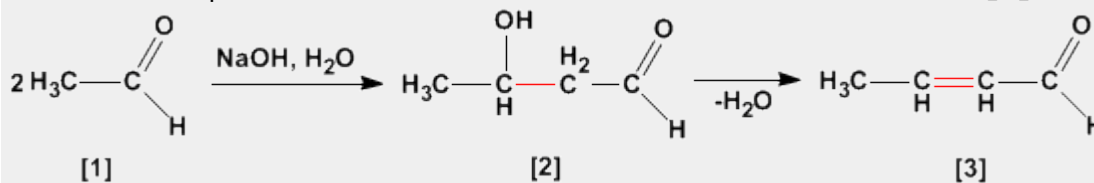
Docencia: profesor y jefe del departamento de química en la Universidad de Berlín. En 1916, tomó el puesto de profesor de Química en la Universidad de Kiel, cargo que no dejó hasta su jubilación en 1945.

Investigación: En 1906 descubrió el anhídrido malónico. Investigó en reacciones de deshidrogenación con selenio. Síntesis de α -dicetonas. Pero su trabajo más importante es la reacción de Diels - Alder.

Premio Nobel: En 1950 recibió el Premio Nobel junto a Kurt Alder

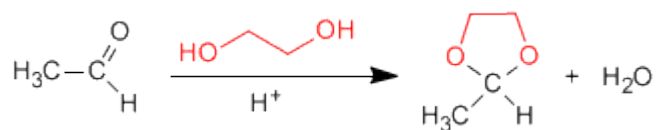
Aldólica (Condensación)

La condensación aldólica es una reacción de aldehídos o cetonas **[1]** que forma 3-hidroxicarbonilos (aldoles) **[2]**. El 3-hidroxialdehído **[2]** bajo condiciones de deshidratación por calentamiento rinde un aldehído alfa,beta-insaturado **[3]**.



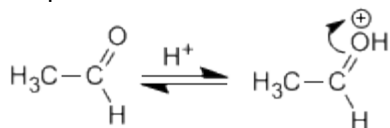
Formación de acetales cíclicos

Los 1,2- y 1,3-dioles reaccionan con aldehídos y cetonas formando acetales cíclicos. Los equilibrios se desplazan hacia el producto final eliminando el agua formada por destilación azeotrópica con benceno o tolueno.

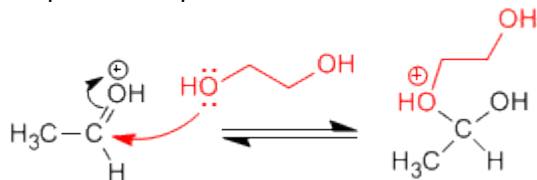


Mecanismo para la formación de acetales cíclicos:

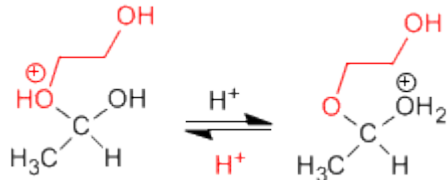
Etapa 1. Protonación del carbonilo



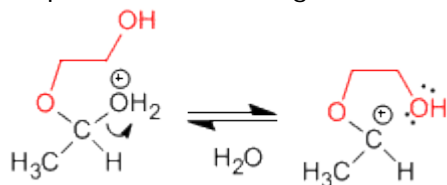
Etapa 2. Ataque nucleófilo del diol al carbonilo.



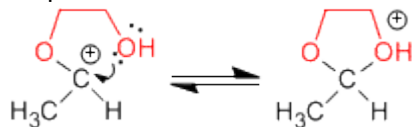
Etapa 3. Equilibrio ácido base entre el éter y el alcohol



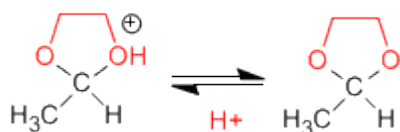
Etapa 4. Pérdida de agua



Etapa 5. Ciclación



Etapa 6. Desprotonación del acetal cíclico



Kurt Alder (1902 - 1958)



Origen: Químico alemán.

Lugar de nacimiento: Königshütte (hoy Chorzów, Polonia).

Formación: estudió en la Universidad de Kiel. Bajo la supervisión del químico alemán Otto Diels, su jefe e instructor en Kiel.

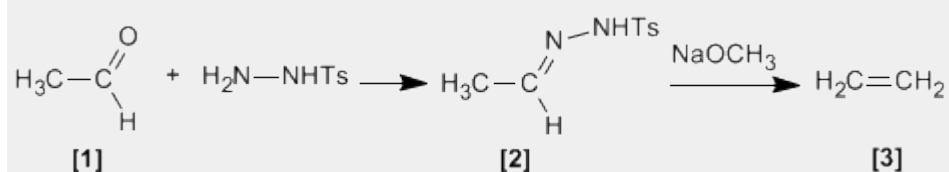
Docencia: Alder ejerció como profesor de química en las universidades de Kiel y Colonia.

Investigación: Alder se especializó en la síntesis diénica (conocida más tarde como la reacción Diels - Alder) que consiste fundamentalmente en el análisis y formación de compuestos orgánicos complejos. Ya en 1928 ambos fueron coautores de un ensayo sobre este proceso.

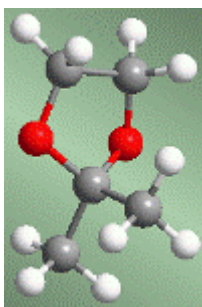
Premio Nobel: En 1950 recibió el Premio Nobel junto a Diels

Bamford Stevens (Reacción)

Tosilhidrazonas [2] de aldehídos o cetonas alifáticos [1] reaccionan con bases fuertes para dar alquenos [3].

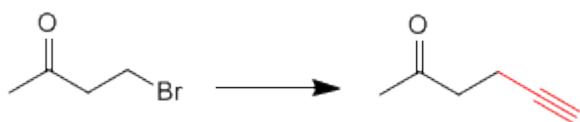


Acetales como grupos protectores

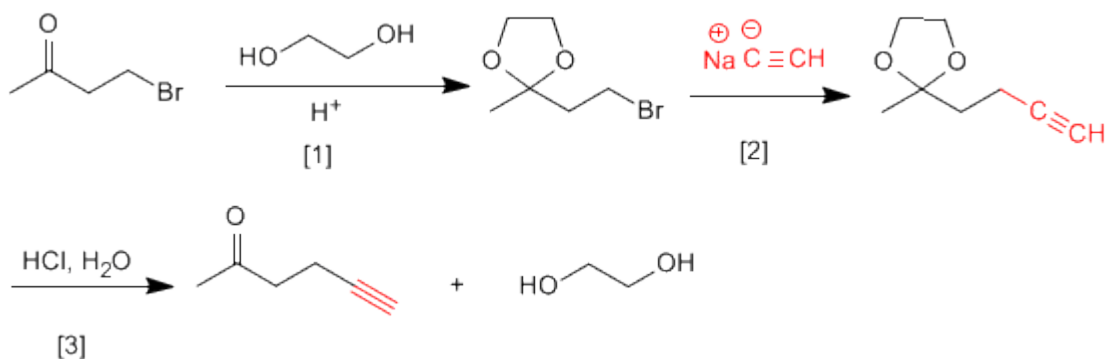


Los acetales pueden emplearse, por su estabilidad, como grupos protectores del carbonilo. El acetal es un éter, muy estable en medios básicos, aunque rompe en presencia de medios ácidos. En muchos procesos de síntesis el grupo carbonilo es incompatible con el reactivo utilizado. En estos casos debe protegerse para evitar que reaccione. La inestabilidad del acetal en medio ácido puede emplearse para desproteger el carbonilo.

Veamos algunos ejemplos:



Esta transformación requiere una sustitución, empleando como nucleófilo un acetiluro de sodio. El nucleófilo puede atacar también al grupo carbonilo, para evitarlo vamos a protegerlo.

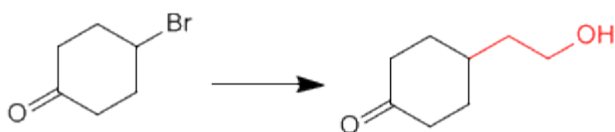


[1] Protección de la cetona.

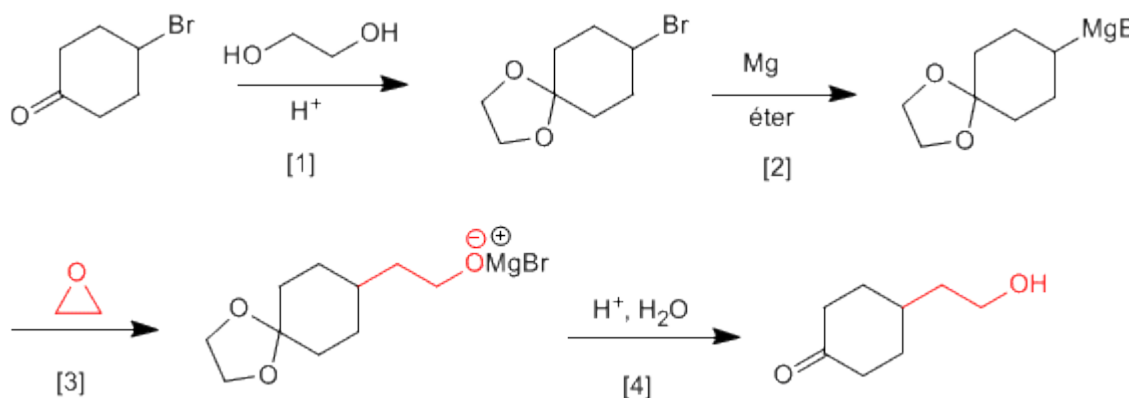
[2] Ataque del acetiluro al carbono del bromo.

[3] Desprotección del carbonilo

Veamos un segundo ejemplo:



Es necesario proteger la cetona antes de formar el organometálico para evitar la dimerización del compuesto.



- [1] Protección de la cetona.
 [2] Formación del magnesiano.
 [3] Apertura del oxaciclopropano.
 [4] Desprotección y protonación del alcóxido.

Otto Paul Hermann Diels (1876 - 1954)



Origen: Químico alemán.

Lugar de nacimiento: Königshütte (hoy Chorzów, Polonia).

Formación: estudió química en la Universidad de Berlín entre 1895 y 1899, consiguiendo el doctorado este año.

Docencia: profesor y jefe del departamento de química en la Universidad de Berlín. En 1916, tomó el puesto de profesor de Química en la Universidad de Kiel, cargo que no dejó hasta su jubilación en 1945.

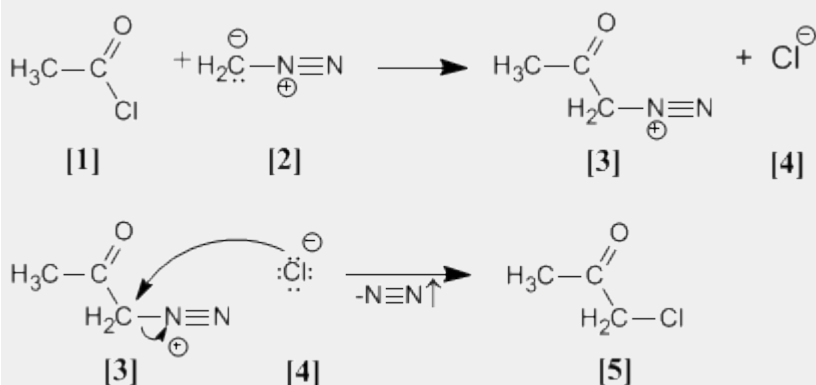
Investigación: En 1906 descubrió el anhídrido malónico.

Investigó en reacciones de deshidrogenación con selenio. Síntesis de α -dicetonas. Pero su trabajo más importante es la reacción de Diels - Alder.

Premio Nobel: En 1950 recibió el Premio Nobel junto a Kurt Alder

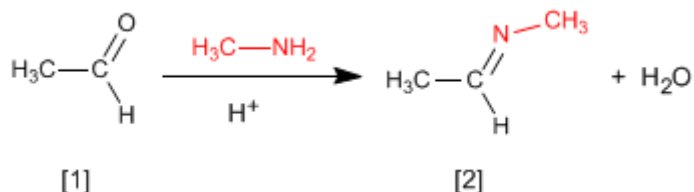
Arndt Eistert (Síntesis)

Cloruro de acetilo **[1]** se trata con diazometano **[2]** rindiendo la sal de diazonio **[3]**. El cloruro **[4]** producido reacciona con la sal de diazonio para dar la α -clorocetona **[5]**.



Formación de Iminas

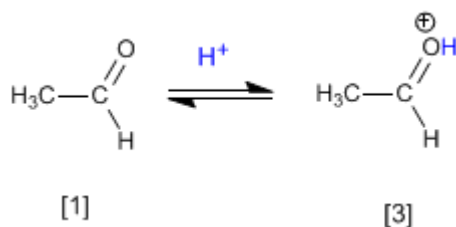
La reacción de aldehídos o cetonas **[1]** con aminas primarias genera iminas **[2]**. La reacción se favorece en un medio ligeramente ácido (pH=4.5).



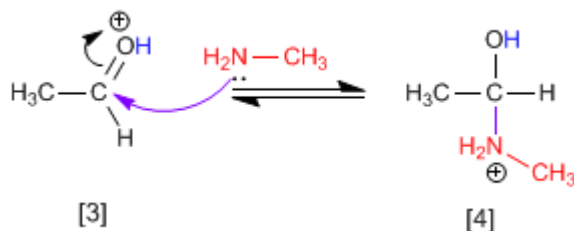
El control del pH es fundamental, puesto que se requiere la protonación del oxígeno del carbonilo para favorecer el ataque nucleófilo.

Mecanismo:

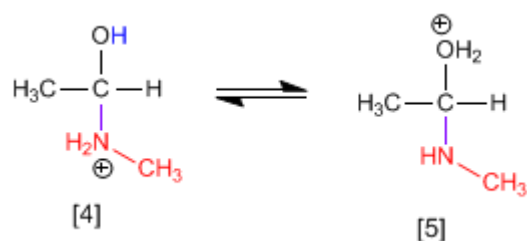
Etapas 1. Protonación del grupo carbonilo que aumenta la polaridad positiva sobre el carbono y favorece el ataque nucleófilo.



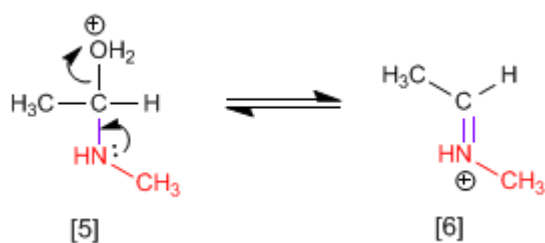
Etapas 2. Ataque nucleófilo de la amina primaria al carbono carbonilo.



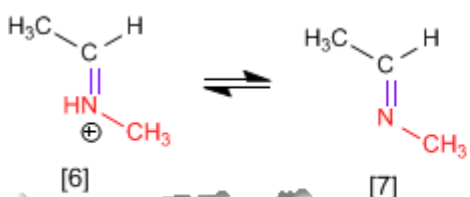
Etapas 3. Protonación del grupo hidroxilo para transformarlo en buen grupo saliente.



Etapas 4. Pérdida de agua y formación de la imina protonada.



Etapa 5. Desprotonación del catión.



George A. Olah (1927 -)



Origen: Químico estadounidense.

Lugar de nacimiento: Budapest

Formación: Se doctoró en la Universidad de Budapest en 1949

Docencia: Trabajó en el departamento de química orgánica de la Academia de Ciencias de Hungría y posteriormente en la

Universidad de Cleveland.

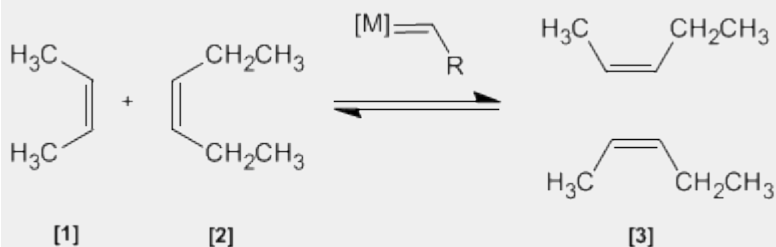
Industria: Trabajó en los laboratorios de la Dow Chemical de Ontario

Investigación: Olah consiguió preparar carbocationes estables utilizando componentes extremadamente ácidos.

Premio Nobel: En 1994 obtuvo el premio Nobel de Química por sus investigaciones sobre los carbocationes

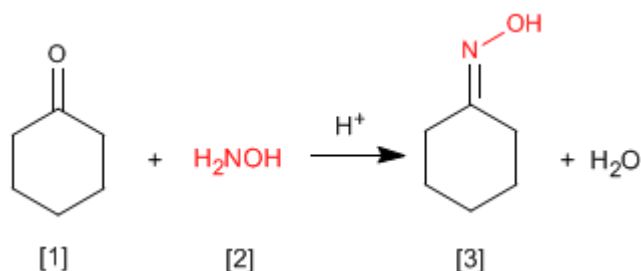
Metátesis de Alquenos

En esta reacción dos alquenos **[1]** y **[2]** son tratados con un metal de transición que actúa como catalizador, dando una mezcla de alquenos **[3]** (incluyendo isómeros Z/E). Este productos se obtiene por intercambio de grupos alquilideno.

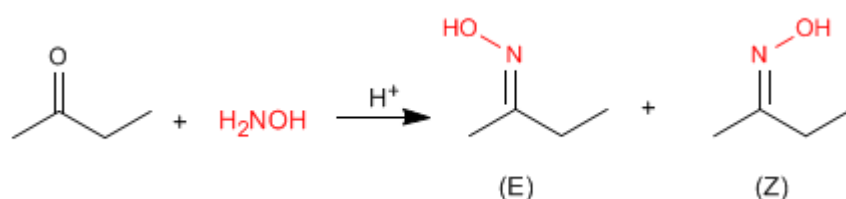


Formación de Oximas

Las oximas [3] se obtienen por reacción de aldehídos o cetonas [1] e hidroxilamina [2] en un medio débilmente ácido. El mecanismo es análogo al de formación de iminas.



Las oximas de aldehídos y cetona asimétricas presentan isomería Z/E dependiendo de la posición del hidroxilo.



Las iminas e hidrazonas (que comentaremos a continuación) también presentan esta característica.

George A. Olah (1927 -)



Origen: Químico estadounidense.

Lugar de nacimiento: Budapest

Formación: Se doctoró en la Universidad de Budapest en 1949

Docencia: Trabajó en el departamento de química orgánica de la Academia de Ciencias de Hungría y posteriormente en la Universidad de Cleveland.

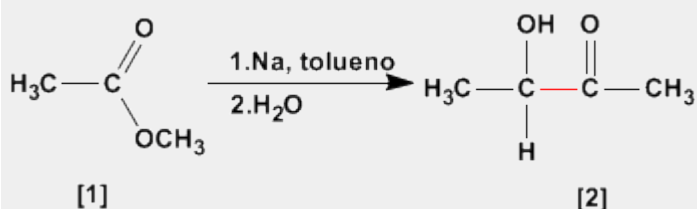
Industria: Trabajó en los laboratorios de la Dow Chemical de Ontario

Investigación: Olah consiguió preparar carbocationes estables utilizando componentes extremadamente ácidos.

Premio Nobel: En 1994 obtuvo el premio Nobel de Química por sus investigaciones sobre los carbocationes

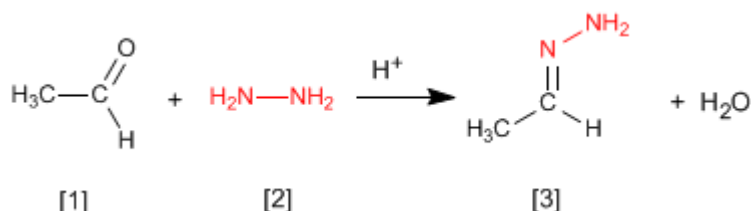
Aciloinica (Condensación)

La condensación aciloinica transforma ésteres [1] en alfa-hidroxicetonas [2]. Esta reacción se realiza con sodio metal en disolvente inerte.

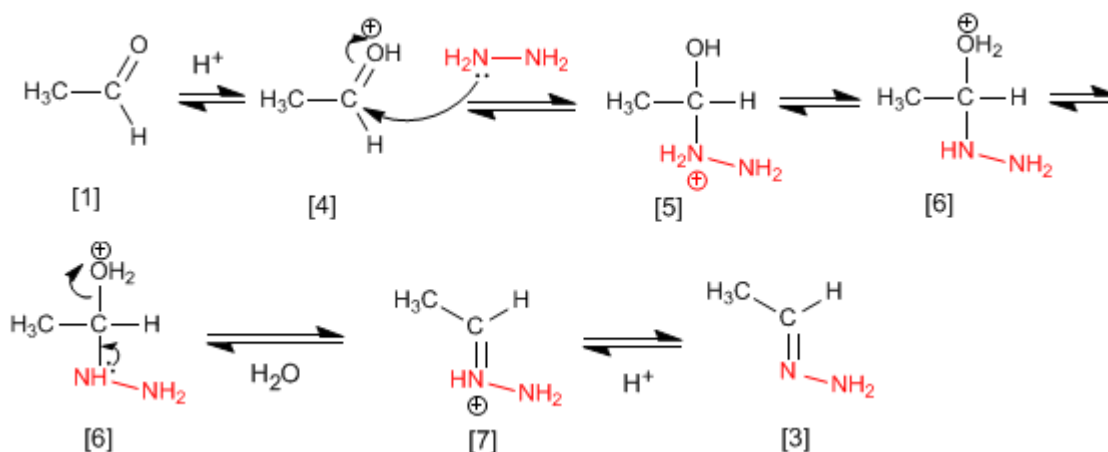


Formación de Hidrazonas

Las hidrazonas [3] se obtienen por reacción de aldehídos o cetonas [1] con hidrazina [2]. Igual que en el caso de las iminas y oximas requiere pH=4.



Aunque el mecanismo es análogo al de formación de iminas, comentaremos de nuevo los pasos.



El etanal [1] se protona formando su ácido conjugado [4]. La importante polaridad del carbono carbonilo de [4] favorece el ataque de la hidrazina [2] para formando el intermedio [5]. El compuesto [5] intercambia un protón entre el nitrógeno y el oxígeno, transformando el grupo hidroxilo en agua (buen grupo saliente). El intermedio [6] pierde una molécula de agua transformándose en [7], cuya desprotonación da la hidrazona final [3].

Kurt Alder (1902 - 1958)



Origen: Químico alemán.

Lugar de nacimiento: Königshütte (hoy Chorzów, Polonia).

Formación: estudió en la Universidad de Kiel. Bajo la supervisión del químico alemán Otto Diels, su jefe e instructor en Kiel.

Docencia: Alder ejerció como profesor de química en las universidades de Kiel y Colonia.

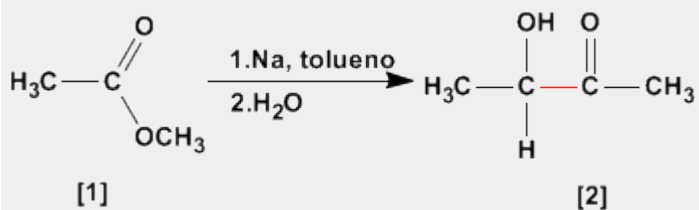
Investigación: Alder se especializó en la síntesis diénica (conocida más tarde como la reacción Diels - Alder) que consiste fundamentalmente en el análisis y formación de compuestos orgánicos complejos.

Ya en 1928 ambos fueron coautores de un ensayo sobre este proceso.

Premio Nobel: En 1950 recibió el Premio Nobel junto a Diels

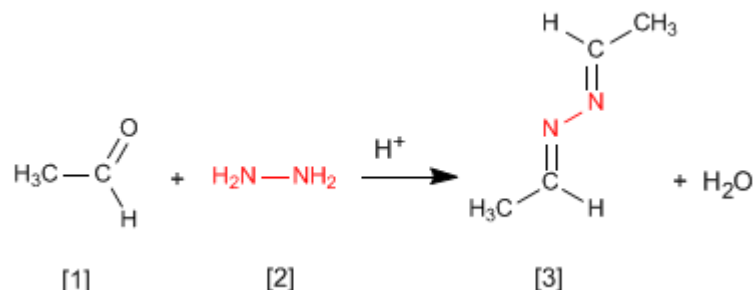
Aciloínica (Condensación)

La condensación aciloínica transforma esteres [1] en alfa-hidroxicetonas [2]. Esta reacción se realiza con sodio metal en disolvente inerte.



Formación de Azinas

La hidrazina [2] reacciona con dos moléculas de aldehído [1] para formar azinas [3].



El mecanismo es análogo al de formación de iminas, oximas e hidrazonas.

George A. Olah (1927 -)



Origen: Químico estadounidense.

Lugar de nacimiento: Budapest

Formación: Se doctoró en la Universidad de Budapest en 1949

Docencia: Trabajó en el departamento de química orgánica de la Academia de Ciencias de Hungría y posteriormente en la

Universidad de Cleveland.

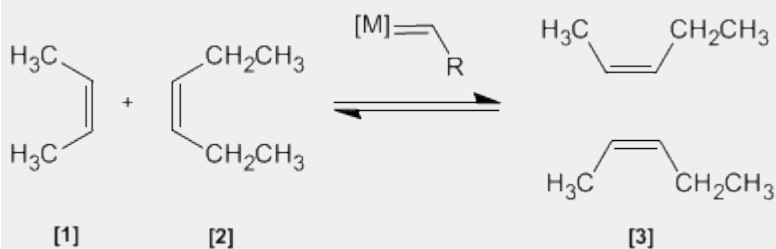
Industria: Trabajó en los laboratorios de la Dow Chemical de Ontario

Investigación: Olah consiguió preparar carbocationes estables utilizando componentes extremadamente ácidos.

Premio Nobel: En 1994 obtuvo el premio Nobel de Química por sus investigaciones sobre los carbocationes

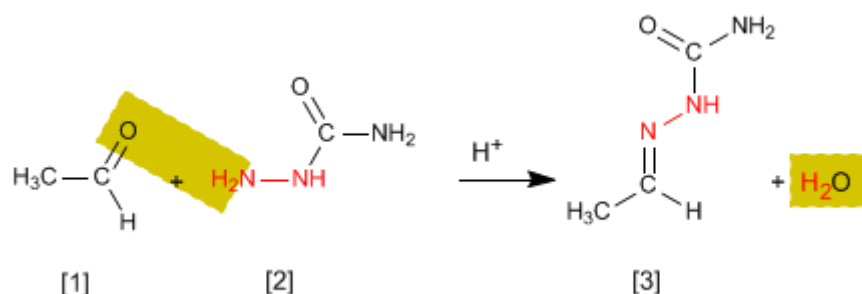
Metátesis de Alquenos

En esta reacción dos alquenos [1] y [2] son tratados con un metal de transición que actúa como catalizador, dando una mezcla de alquenos [3] (incluyendo isómeros Z/E). Este producto se obtiene por intercambio de grupos alquilideno.



Formación de Semicarbazonas

Las semicarbazonas [3] se obtienen por reacción de aldehídos o cetonas [1] con semicarbazida [2]. Veamos un ejemplo:



El mecanismo es análogo al de formación de iminas, oximas e hidrazonas.

Charles Friedel (1832 - 1899)



Origen: Químico frances..

Lugar de nacimiento: Estrasburgo.

Formación: estudió química en la Universidad de Berlín entre 1895 y 1899, consiguiendo el doctorado este año.

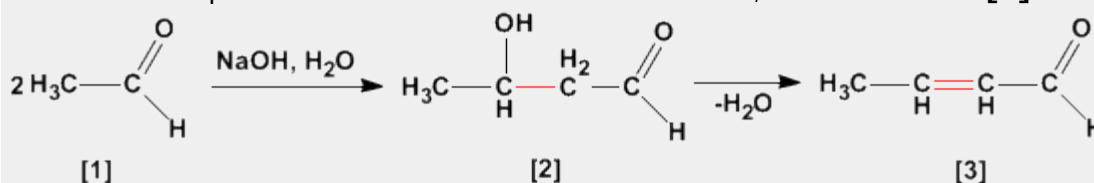
Docencia: Profesor en la Universidad de la Sorbona.

Investigación: Obtuvo el alcohol propílico. En 1877, Friedel y Crafts describieron por primera vez la reacción del benceno con un haloalcano en presencia de un ácido de Lewis. Esta reacción produce la alquilación del benceno y se conoce como alquilación de Friedl-Crafts.

Premio Nobel:

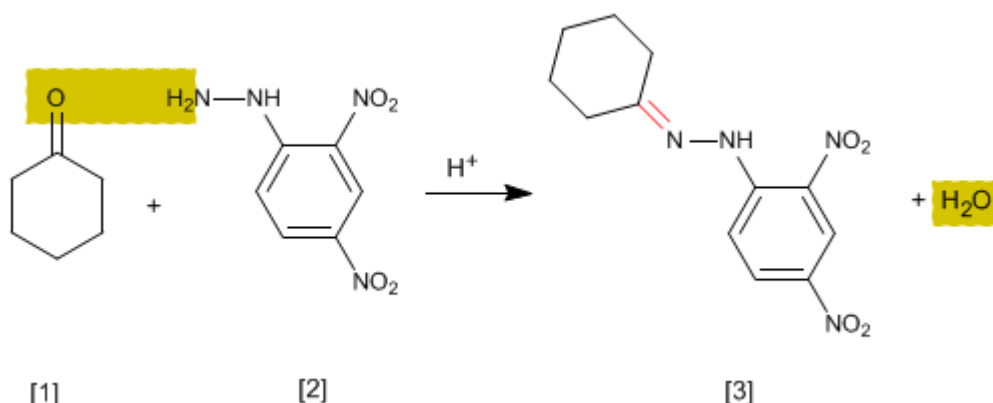
Aldólica (Condensación)

La condensación aldólica es una reacción de aldehídos o cetonas [1] que forma 3-hidroxicarbonilos (aldoles) [2]. El 3-hidroxialdehído [2] bajo condiciones de deshidratación por calentamiento rinde un aldehído alfa,beta-insaturado [3].



Ensayo de la 2,4-Dinitrofenilhidrazina

Se trata de un ensayo analítico específico de aldehídos y cetonas. Los carbonilos **[1]** reaccionan con 2,4-Dinitrofenilhidrazina **[2]** formando fenilhidrazonas **[3]** que precipitan de color amarillo. La aparición de precipitado es un indicador de la presencia de carbonilos en el medio.



El mecanismo de la reacción es análogo al de formación de iminas.

Kurt Alder (1902 - 1958)



Origen: Químico alemán.

Lugar de nacimiento: Königshütte (hoy Chorzów, Polonia).

Formación: estudió en la Universidad de Kiel. Bajo la supervisión del químico alemán Otto Diels, su jefe e instructor en Kiel.

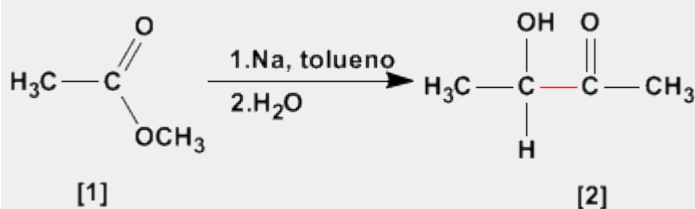
Docencia: Alder ejerció como profesor de química en las universidades de Kiel y Colonia.

Investigación: Alder se especializó en la síntesis diénica (conocida más tarde como la reacción Diels - Alder) que consiste fundamentalmente en el análisis y formación de compuestos orgánicos complejos. Ya en 1928 ambos fueron coautores de un ensayo sobre este proceso.

Premio Nobel: En 1950 recibió el Premio Nobel junto a Diels

Aciloinica (Condensación)

La condensación aciloinica transforma esteres **[1]** en alfa-hidroxicetonas **[2]**. Esta reacción se realiza con sodio metal en disolvente inerte.



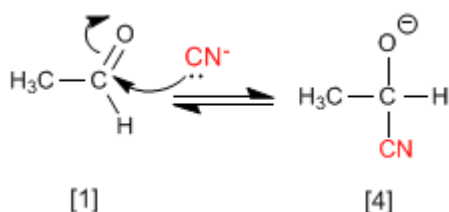
Formación de Cianhidrinas

Las cianhidrinas **[3]** se forman por reacción de aldehídos o cetonas **[1]** con ácido cianhídrico **[2]** y son compuestos que contienen un grupo ciano y un hidroxilo sobre el mismo carbono.

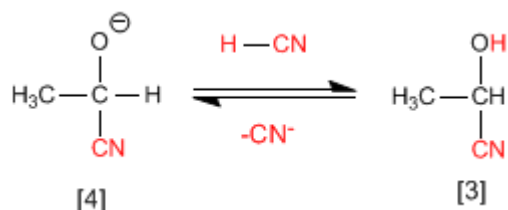


El mecanismo de la reacción transcurre en dos etapas:

Etapas 1. Los iones cianuro actúan como nucleófilos atacando al carbono carbonilo. El ácido cianhídrico es demasiado débil para generar cantidades importantes de cianuro, por ello, se añade cianuro de sodio o potasio al medio, garantizando la cantidad suficiente de cianuro para que la reacción transcurra en buen rendimiento.



Etapas 2. En este paso el ión alcóxido **[4]** se protona arrancando hidrógenos al ácido cianhídrico. En esta etapa se regeneran los iones cianuro.



Kurt Alder (1902 - 1958)



Origen: Químico alemán.

Lugar de nacimiento: Königshütte (hoy Chorzów, Polonia).

Formación: estudió en la Universidad de Kiel. Bajo la supervisión del químico alemán Otto Diels, su jefe e instructor en Kiel.

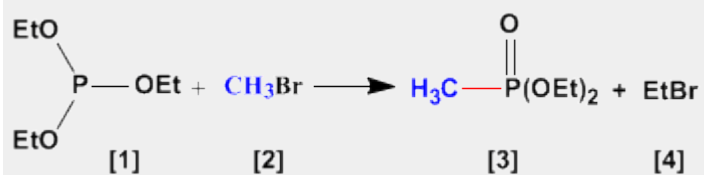
Docencia: Alder ejerció como profesor de química en las universidades de Kiel y Colonia.

Investigación: Alder se especializó en la síntesis diénica (conocida más tarde como la reacción Diels - Alder) que consiste fundamentalmente en el análisis y formación de compuestos orgánicos complejos. Ya en 1928 ambos fueron coautores de un ensayo sobre este proceso.

Premio Nobel: En 1950 recibió el Premio Nobel junto a Diels

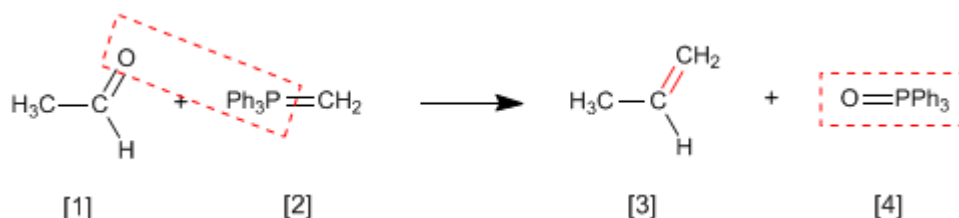
Arbuzov (Reacción)

La reacción de Arbuzov se emplea en la síntesis de fosfonatos **[3]** a partir de fosfitos **[1]**. Los fosfonatos obtenidos en la síntesis de Arbuzov se emplean como materiales de partida en la síntesis de Horner-Wittig.



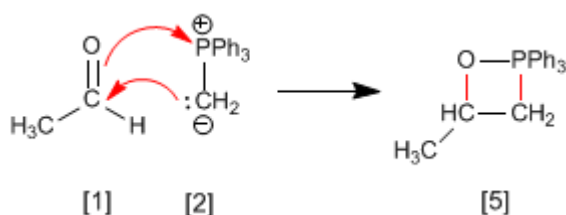
Reacción de Wittig

La reacción de Wittig emplea iluros de fósforo [2] para transformar aldehídos y cetonas [1] en alquenos [3]. Como subproducto se obtiene el óxido de trifenilfosfina [4].

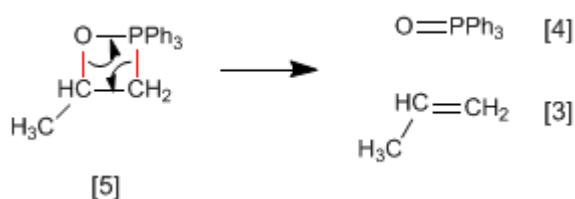


En el mecanismo de la reacción el iluro y el carbonilo se combinan para formar un oxafosfetano que rompe dejando libre el alqueno final.

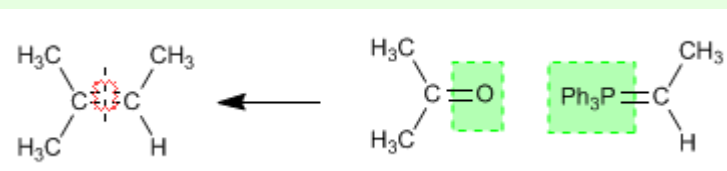
Etapas 1. El etanal y el iluro se combinan formando el fosfetano.



Etapas 2. El fosfetano rompe formando el alqueno y óxido de trifenilfosfina.

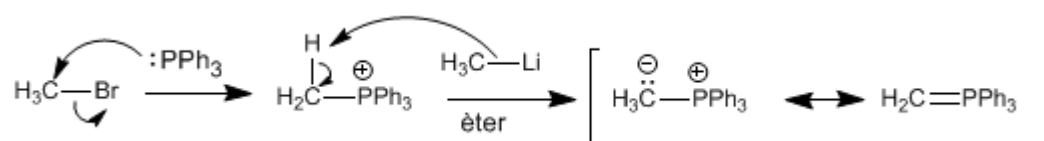


Ejemplo - Obtener mediante Wittig el 2-Metilbut-2-eno



Se rompe el alqueno por el doble enlace y a cada carbono se le agrega el grupo encerrado en verde.

Los **iluros de fósforo** se preparan mediante reacción de haloalcanos y trifenilfosfina, seguido de desprotonación del carbono con base fuerte (organometálicos de litio).



Charles Friedel (1832 - 1899)



Origen: Químico frances..

Lugar de nacimiento: Estrasburgo.

Formación: estudió química en la Universidad de Berlín entre 1895 y 1899, consiguiendo el doctorado este año.

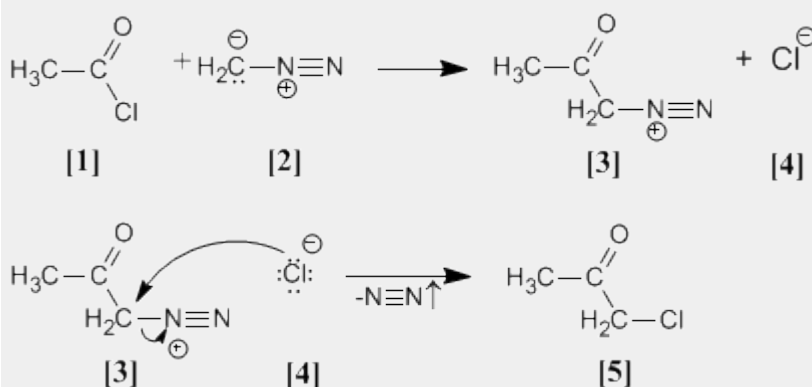
Docencia: Profesor en la Universidad de la Sorbona.

Investigación: Obtuvo el alcohol propílico. En 1877, Friedel y Crafts describieron por primera vez la reacción del benceno con un haloalcano en presencia de un ácido de Lewis. Esta reacción produce la alquilación del benceno y se conoce como alquilación de Friedl-Crafts.

Premio Nobel:

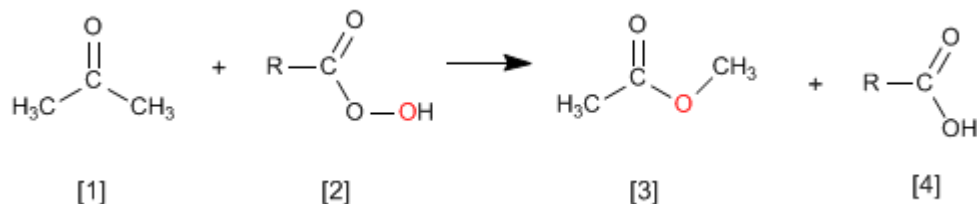
Arndt Eistert (Síntesis)

Cloruro de acetilo **[1]** se trata con diazometano **[2]** rindiendo la sal de diazonio **[3]**. El cloruro **[4]** producido reacciona con la sal de diazonio para dar la α-clorocetona **[5]**.

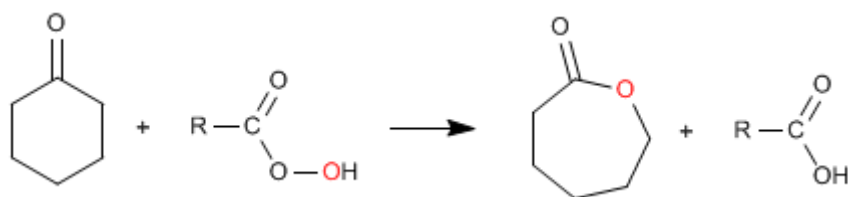


Oxidación de Baeyer Villiger

La reacción de cetonas **[1]** con perácidos **[2]** produce ésteres **[3]**. El oxígeno del perácido se inserta entre el carbono carbonilo y el carbono alfa de la cetona. Esta reacción fue descrita por Adolf von Baeyer y Victor Villiger in 1899.

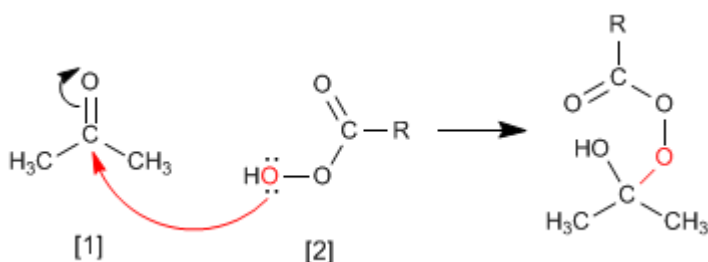


A partir de cetonas cíclicas se obtienen ésteres cíclicos (lactonas)

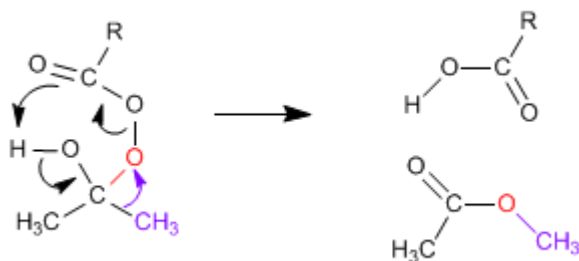


El mecanismo de Baeyer Villiger comienza con el ataque nucleófilo del perácido sobre el carbonilo, seguido de la migración del sustituyente desde el grupo carbonilo al oxígeno del perácido.

Etapas 1. Adición del perácido al carbonilo

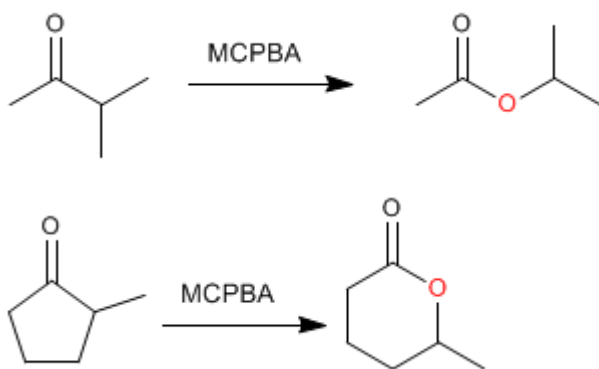


Etapas 2. Migración del sustituyente desde carbono carbonilo hacia el oxígeno (rojo)

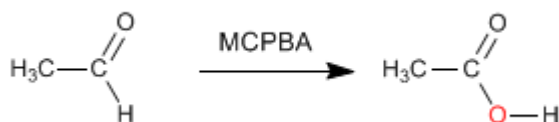


Cuando la cetona tiene dos sustituyentes diferentes migra mejor el más sustituido. Existe un orden de migración que nos ayuda a decidir que sustituyente pasa a unirse al oxígeno del perácido.

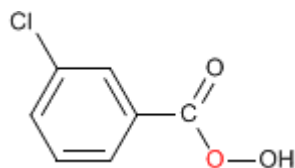
Orden de migración: H > carbono terciario > ciclohexilo > carbono secundario » fenilo > carbono primario > metilo



Como puede observarse en el orden de migración, el grupo que mejor migra, por su pequeño tamaño, es el hidrógeno, por ello, al tratar aldehídos con perácidos se produce la migración del hidrógeno formándose ácidos carboxílicos.



El **MCPBA** (Ácido meta-cloroperoxibenzoico) es un perácido ampliamente utilizado en la epoxidación de alquenos y también en Baeyer-Villger. La fórmula del MCPBA se muestra a continuación.



Charles Friedel (1832 - 1899)



Origen: Químico frances..

Lugar de nacimiento: Estrasburgo.

Formación: estudió química en la Universidad de Berlín entre 1895 y 1899, consiguiendo el doctorado este año.

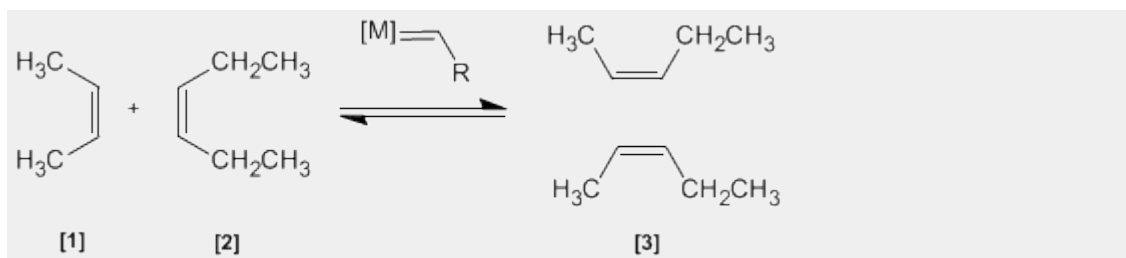
Docencia: Profesor en la Universidad de la Sorbona.

Investigación: Obtuvo el alcohol propílico. En 1877, Friedel y Crafts describieron por primera vez la reacción del benceno con un haloalcano en presencia de un ácido de Lewis. Esta reacción produce la alquilación del benceno y se conoce como alquilación de Friedl-Crafts.

Premio Nobel:

Metátesis de Alquenos

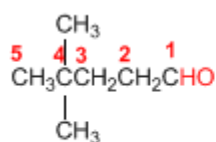
En esta reacción dos alquenos **[1]** y **[2]** son tratados con un metal de transición que actúa como catalizador, dando una mezcla de alquenos **[3]** (incluyendo isómeros Z/E). Este productos se obtiene por intercambio de grupos alquilideno.



Nomenclatura de Aldehídos y Cetonas - Reglas IUPAC

Regla 1. Los aldehídos se nombran reemplazando la terminación **-ano** del alcano correspondiente por **-al**. No es necesario especificar la posición del grupo aldehído, puesto que ocupa el extremo de la cadena (localizador 1).

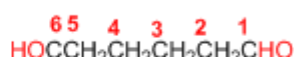
Cuando la cadena contiene dos funciones aldehído se emplea el sufijo **-dial**.



4,4-Dimetilpentanal

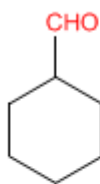


Hex-4-enal

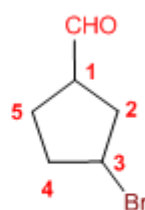


Hexanodial

Regla 2. El grupo **-CHO** se denomina **-carbaldehído**. Este tipo de nomenclatura es muy útil cuando el grupo aldehído va unido a un ciclo. La numeración del ciclo se realiza dando localizador 1 al carbono del ciclo que contiene el grupo aldehído.

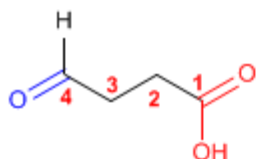


Ciclohexanocarbaldehído

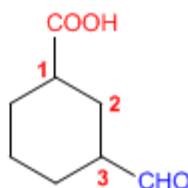


3-Bromociclopentanocarbaldehído

Regla 3. Cuando en la molécula existe un grupo prioritario al aldehído, este pasa a ser un sustituyente que se nombra como oxo- o formil-.



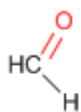
Ácido 4-oxobutanoico



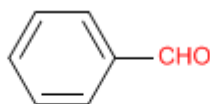
Ácido 3-formilciclohexanocarboxílico

Tanto **-carbaldehído** como **formil-** son nomenclaturas que incluyen el carbono del grupo carbonilo. **-carbaldehído** se emplea cuando el aldehído es grupo funcional, mientras que **formil-** se usa cuando actúa de sustituyente.

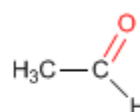
Regla 4. Algunos nombres comunes de aldehídos aceptados por la IUPAC son:



Formaldehído
(Metanal)

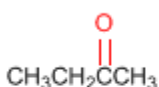


Benzaldehído
(Benceno**carbaldehído**)

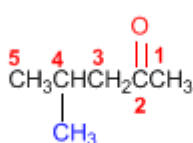


Acetaldehído
(Etanal)

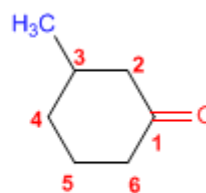
Regla 5. Las cetonas se nombran sustituyendo la terminación **-ano** del alcano con igual longitud de cadena por **-ona**. Se toma como cadena principal la de mayor longitud que contiene el grupo carbonilo y se numera para que éste tome el localizador más bajo.



Butan**ona**

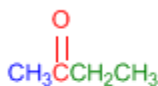


4-Metil-2-pentan**ona**

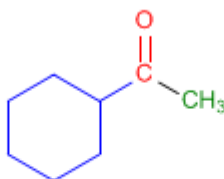


3-Metilciclohexan**ona**

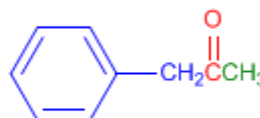
Regla 6. Existe un segundo tipo de nomenclatura para las cetonas, que consiste en nombrar las cadenas como sustituyentes, ordenándolas alfabéticamente y terminando el nombre con la palabra cetona.



Etil metil **cetona**

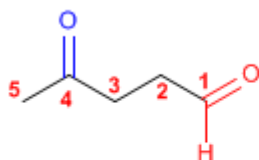


Ciclohexil metil **cetona**

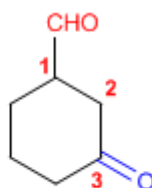


Fenil metil **cetona**

Regla 7. Cuando la cetona no es el grupo funcional de la molécula pasa a llamarse **OXO-**.



4-Oxopentan**al**

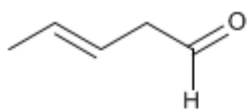


3-Oxociclohexano**carbaldehído**

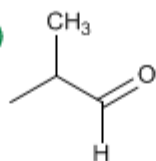
Nomenclatura de Aldehídos y Cetonas - Problema 9.1

Nombra los siguientes aldehídos y cetonas:

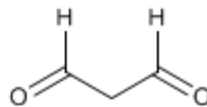
a)



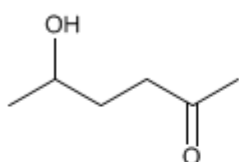
b)



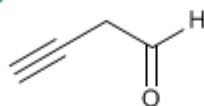
c)



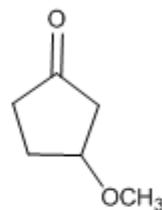
d)



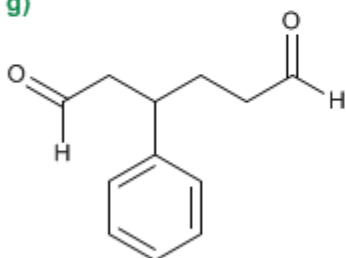
e)



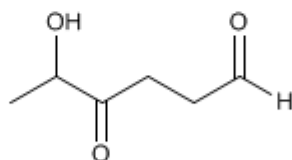
f)



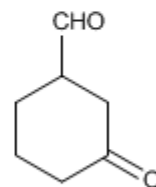
g)



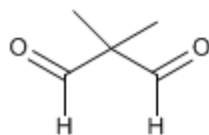
h)



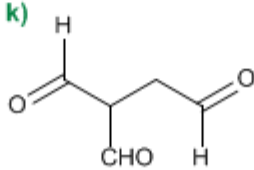
i)



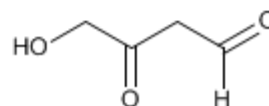
j)



k)

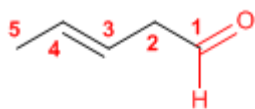


l)

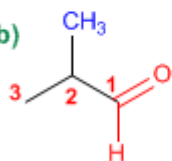


Solución

a)



b)



1. Cadena principal: 5 carbonos (pentano)

2. Numeración: comienza en el aldehído (grupo funcional)

Grupo funcional: aldehído

3. Nombre: Pent-3-enal

1. Cadena principal: 3 carbonos (propano)

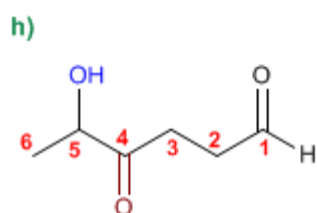
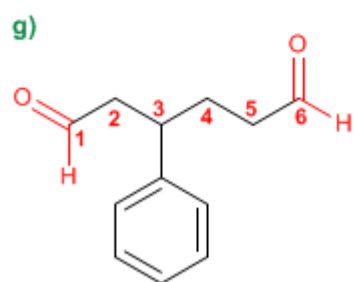
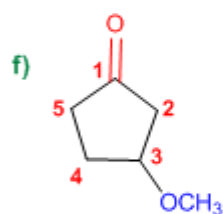
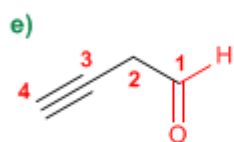
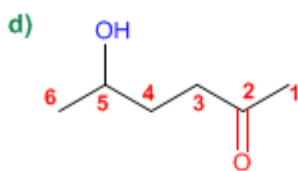
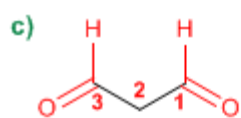
2. Numeración: localizador más bajo al aldehído.

3. Grupo funcional: aldehído

4. Sustituyentes: metilo en 2.

5. Nombre: 2-Metilpropanal

Los aldehídos y cetonas son prioritarios sobre alquenos y alquinos, y se numeran otorgándoles el localizador más bajo



1. Cadena principal: 3 carbonos (propano)
2. Grupo funcional: aldehído (dialdehído)
3. Nombre: Propanodial

1. Cadena principal: 6 carbonos (hexano)
2. Grupo funcional: cetona
3. Numeración: asignar el menor localizador a la cetona
4. Sustituyentes: hidroxí en 5.
5. Nombre: 5-Hidroxihexan-2-ona

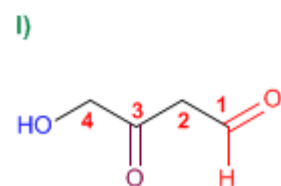
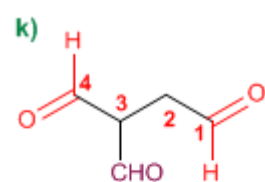
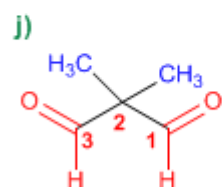
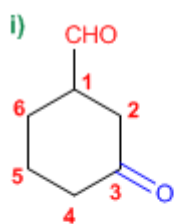
1. Cadena principal: 4 carbonos (butano)
2. Grupo funcional: aldehído
3. Numeración: asignar el menor localizador al aldehído
4. Nombre: But-3-inal

1. Cadena principal: ciclo de 5 miembros (ciclopentano)
2. Grupo funcional: cetona
3. Numeración: comienza en la cetona y prosigue hacia el sustituyente
4. Sustituyentes: metoxi en 3.
5. Nombre: 3-Metoxiciclopentanona

1. Cadena principal: 6 carbonos (hexano)
2. Grupo funcional: aldehído (dialdehído)
3. Numeración: comienza en el extremo que otorga al fenilo el localizador más bajo.
4. Sustituyentes: fenilo en 3.
5. Nombre: 3-Fenilhexanodial

1. Cadena principal: 6 carbonos (hexano)
2. Grupo funcional: aldehído
3. Numeración: asignar el menor localizador al aldehído
4. Sustituyentes: hidroxí en 5 y oxo en 4.
5. Nombre: 5-Hidroxí-4-oxohexanal

Los aldehídos son prioritarios sobre las cetonas que pasan a nombrarse como sustituyentes (oxo-)



1. Cadena principal: ciclo de 6 miembros (ciclohexano)
2. Grupo funcional: aldehído (-**carbaldehído**)
3. Numeración: menor localizador al grupo -**CHO** (este no se numera)
4. Sustituyentes: cetona (**oxo-**) en **3**
5. Nombre: **3-Oxociclohexanocarbaldehído**

1. Cadena principal: 3 carbonos (propano)
2. Grupo funcional: aldehído (dialdehído)
3. Sustituyentes: metilos en **2,2**.
4. Nombre: **2,2-Dimetilpropanodial**

1. Cadena principal: 4 carbonos (butano)
2. Grupo funcional: aldehído
3. Sustituyentes: formil en **3**
4. Nombre: **3-Formilbutanodial**

1. Cadena principal: 4 carbonos (butano)
2. Grupo funcional: aldehído
3. Numeración: asignar el menor localizador al aldehído
4. Sustituyentes: **hidroxi** en **4** y **oxo** en **3**.
5. Nombre: **4-Hidroxi-3-oxobutanal**

Nomenclatura de Aldehídos y Cetonas - Problema 9.2

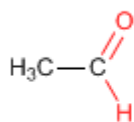
PRINT EMAIL

Dibuja la estructura de los siguientes aldehídos y cetonas:

- | | |
|---|----------------------------------|
| a) Etanal (acetaldehído) | g) 2,5-Dioxooctanodial |
| b) 3-Metilbutanal | h) 1,3-Ciclohexanodiona |
| c) Benzaldehído | i) 3-Metil-3-pental |
| d) 4-Hidroxyciclohexanocarbaldehído | j) 3-Oxobutanal |
| e) 3-Hidroxi-4-metil-5-oxociclohexanocarbaldehído | k) 3-Hidroxyciclopentanona |
| f) 2-Metil-2,5-octanodiona | l) 4-Etoxi-5-fenil-3-oxoheptanal |

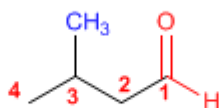
Solución

a)



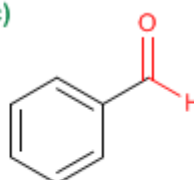
Etanal (acetaldehído)

b)

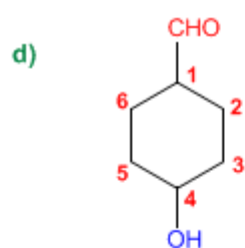


3-Metilbutanal

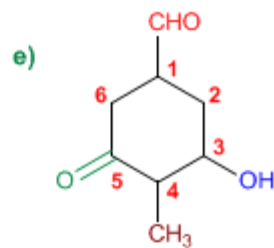
c)



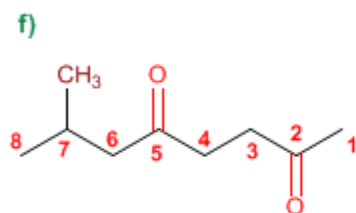
Benzaldehído



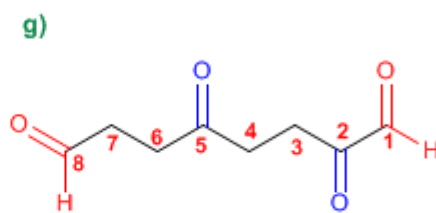
4-Hidroxiciclohexanocarbaldehído



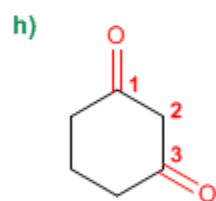
3-Hidroxi-4-metil-5-oxociclohexanocarbaldehído



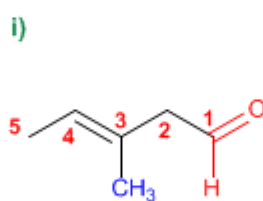
7-Metil-2,5-octanodiona



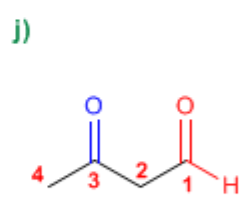
2,5-Dioxooctanal



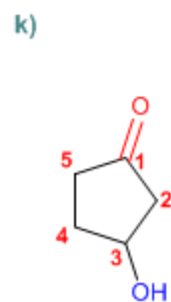
1,3-Ciclohexanodiona



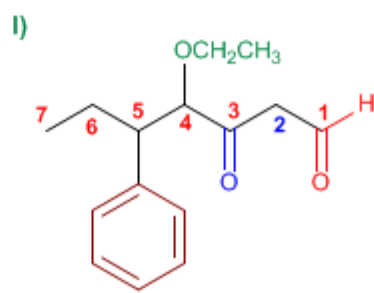
3-Metil-3-pentenal



3-Oxobutanal



3-Hidroxiciclopentanona

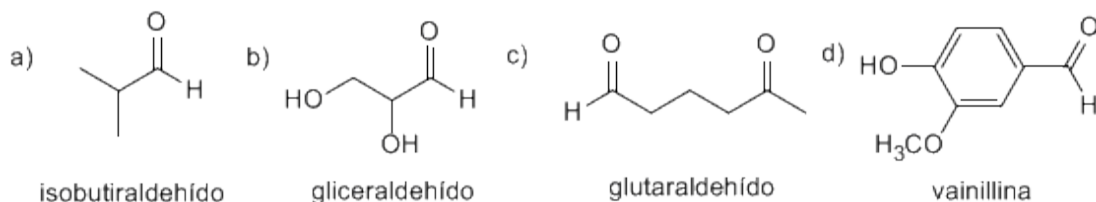


4-Etoxi-5-fenil-3-oxoheptanal

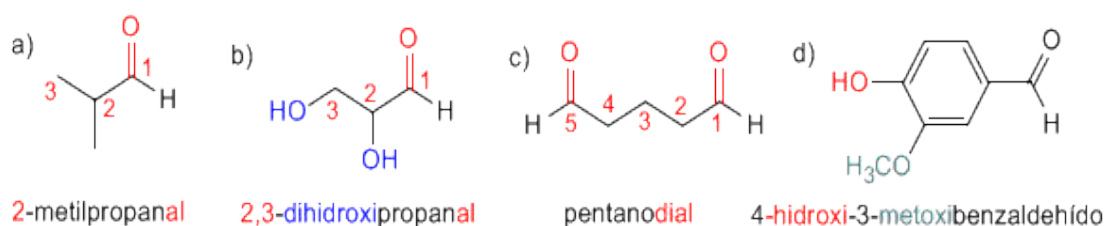
PROBLEMAS RESUELTOS DE ALDEHÍDOS Y CETONAS

Aldehídos y Cetonas: Problema 1

1) A continuación se dan nombres comunes y las fórmulas estructurales de algunos compuestos carbonílicos. Indique el nombre correspondiente según la IUPAC.



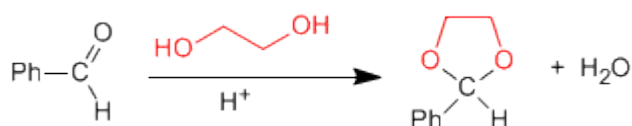
Solución



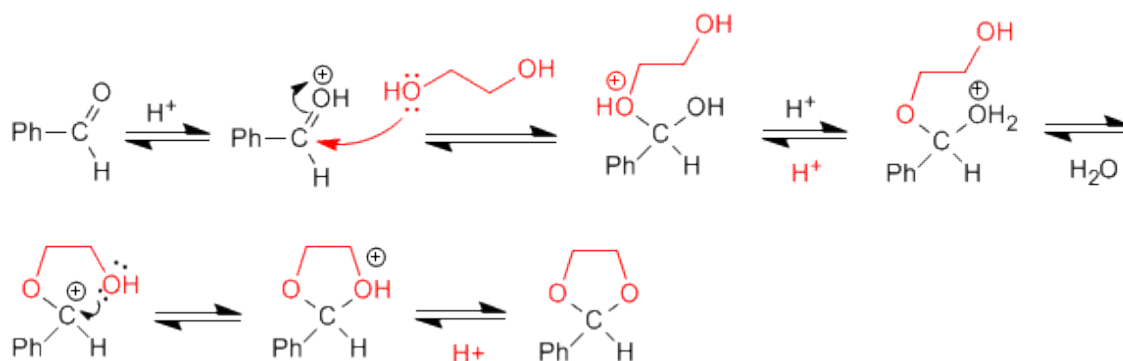
Aldehídos y cetonas: Problema 2

Dibuje la estructura del acetal que se forma cuando el benzaldehído se calienta con 1,2-etanodiol en medio ácido. Escriba un mecanismo detallado que justifique su formación. Describa paso a paso la hidrólisis de este acetal en medio ácido acuoso.

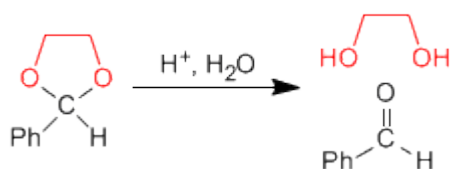
SOLUCIÓN



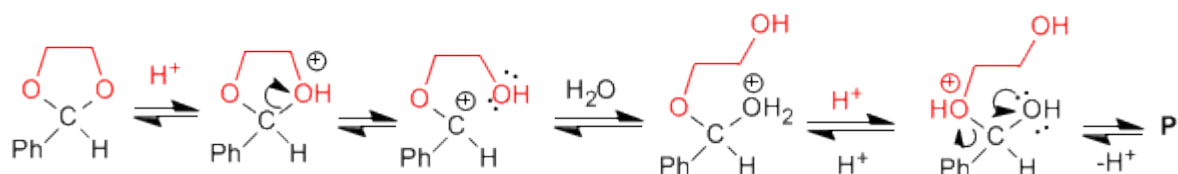
Mecanismo de formación del acetal:



La hidrólisis del acetal en medio ácido acuoso sigue es etapas inversas a la síntesis.



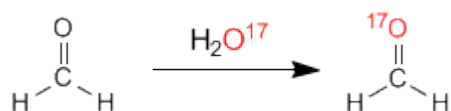
Mecanismo de hidrólisis del acetal cíclico.



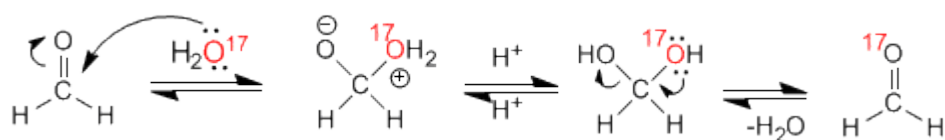
Aldehídos y Cetonas: Problema 3

Cuando se disuelve formaldehído en agua marcada con ^{17}O , se observa que después de unas horas tanto el hidrato del formaldehído como el formaldehído han incorporado el isótopo ^{17}O . Sugiera una explicación razonable de este hecho.

SOLUCION



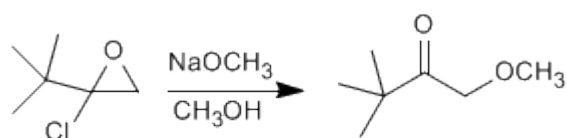
Mecanismo:



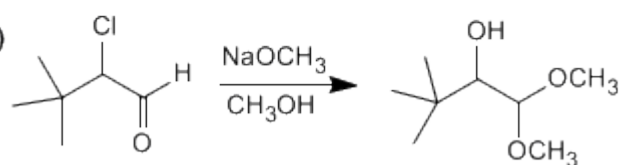
Aldehídos y Cetonas: Problema 4

Sugiera un mecanismo razonable para una de las siguientes reacciones:

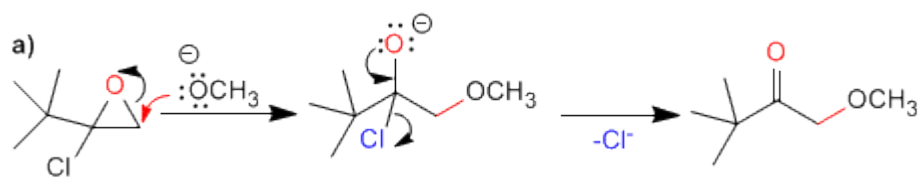
a)



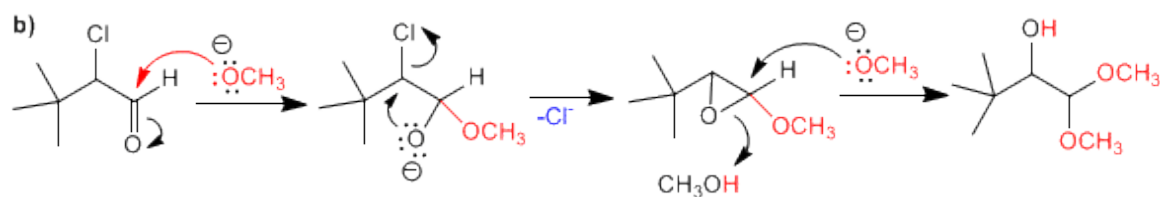
b)



SOLUCION



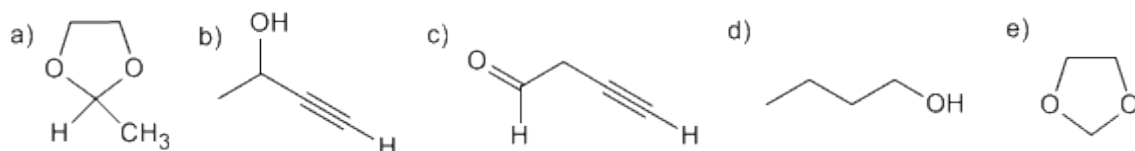
La primera etapa consiste en la apertura del oxaciclopropano sobre el carbono menos sustituido. En la segunda etapa, la cesión del par del oxígeno elimina el cloro, formándose un carbonilo.



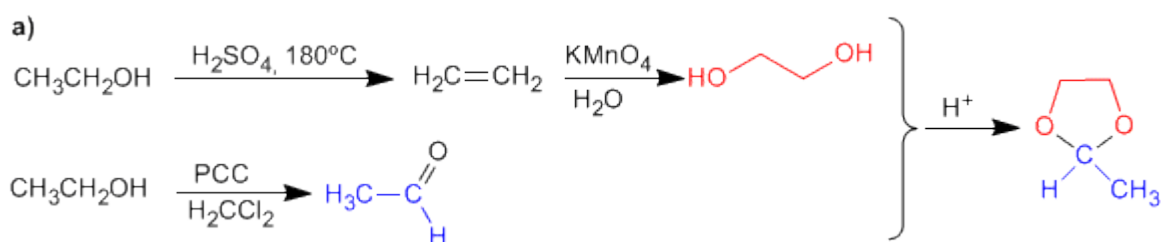
En el primer paso hay dos posibles posiciones de ataque; el carbono carbonilo y el carbono del cloro. Como el producto final no tiene metóxido en el carbono del cloro, atacamos al carbonilo. En la segunda etapa se produce una sustitución nucleófila intramolecular. Para terminar el metóxido abre el epóxido.

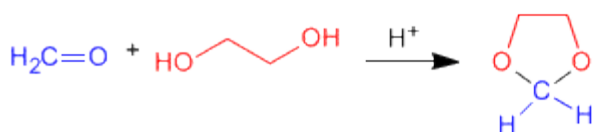
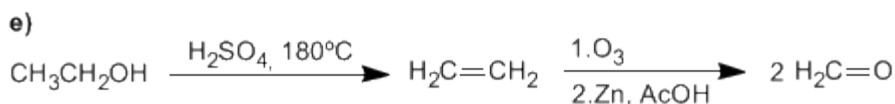
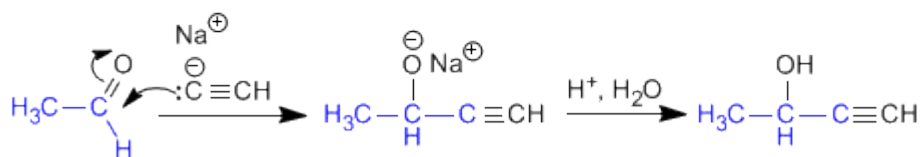
Aldehídos y Cetonas: Problema 5

Usando etanol como fuente de todos los átomos de carbono y los reactivos que necesite, describa una síntesis eficiente de cada una de las sustancias siguientes:

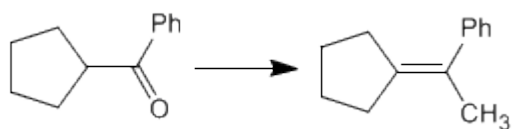


SOLUCIÓN





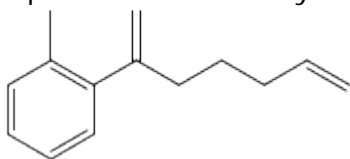
Utilizando los reactivos necesarios, indicar las etapas que permiten realizar la siguiente transformación:



[2] Isomerización en medio ácido, impulsada por la mayor estabilidad del alqueno interno.

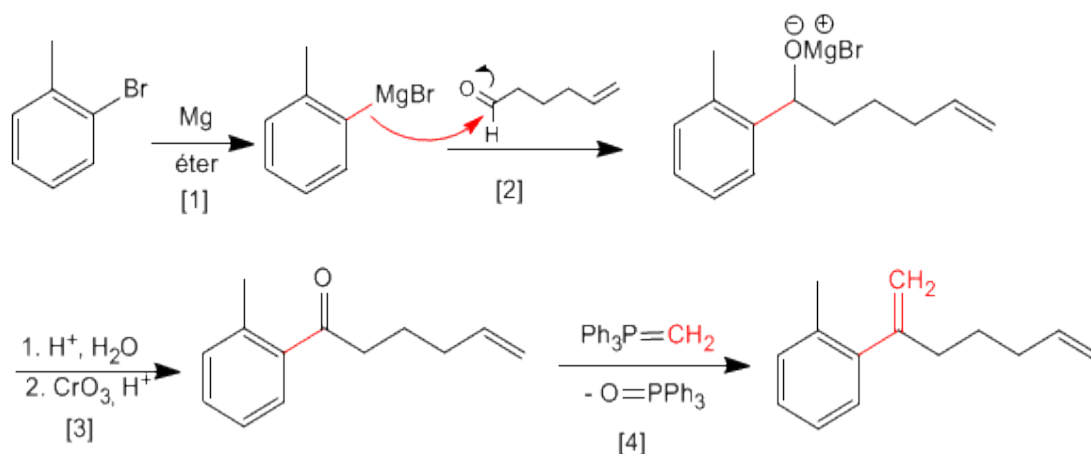
Aldehídos y Cetonas: Problema 7

A partir de 5-hexenal y o-bromotolueno obtener el siguiente producto.



Pueden ser necesarios reactivos orgánicos e inorgánicos adicionales.

SOLUCIÓN



[1] Formación del magnesiano

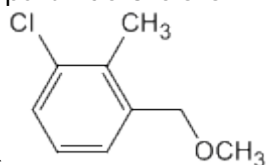
[2] Ataque nucleófilo del magnesiano al carbonilo.

[3] Hidrólisis y posterior oxidación del alcohol secundario.

[4] Reacción de Wittig entre la cetona y el trifenilmetilenfosforano.

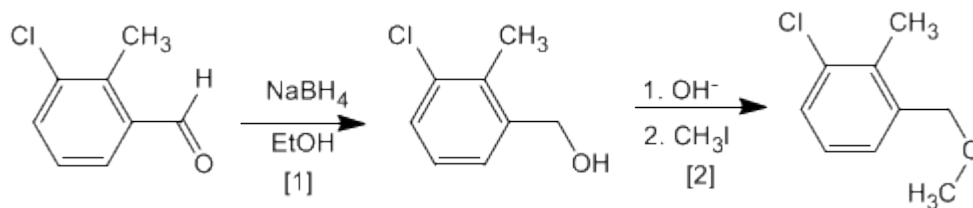
Aldehídos y Cetonas: Problema 8

Obtener a partir de 3-cloro-2-metilbenzaldehído y de los reactivos



necesarios
el compuesto siguiente:

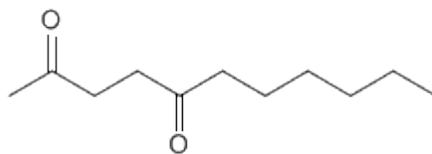
SOLUCIÓN



[1] Reducción del aldehído a alcohol

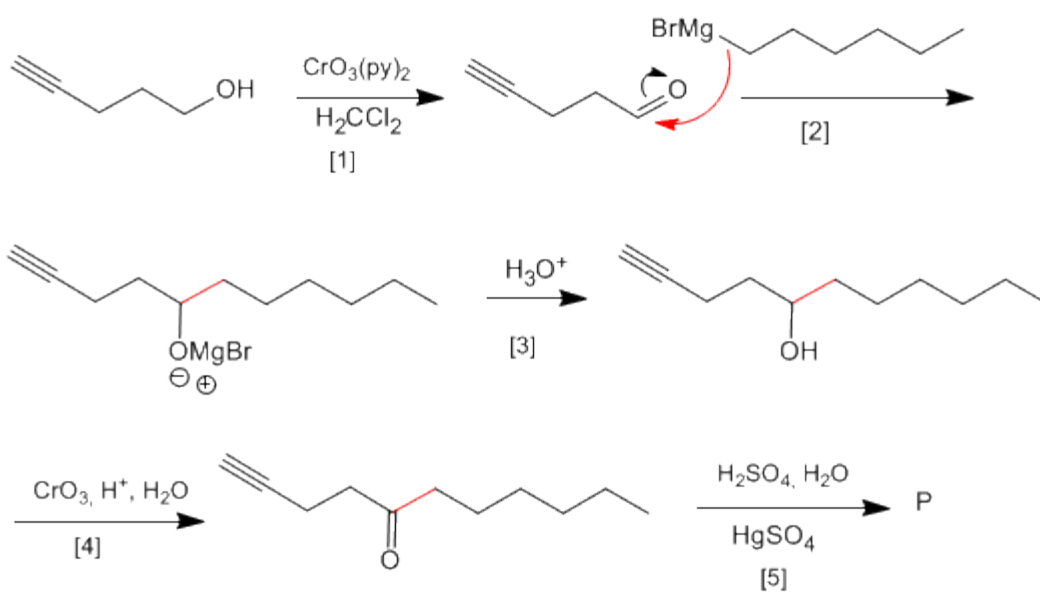
[2] Síntesis de Williamson de éteres.

Aldehídos y Cetonas: Problema 9



A partir de 4-pentin-1-ol obtener:

SOLUCIÓN

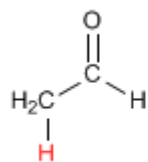


- [1] Oxidación del alcohol a aldehído
- [2] Formación del enlace carbono-carbono mediante organometálicos de magnesio
- [3] Protonación del alcohol
- [4] Oxidación del alcohol con Jones (Puedes utilizar también $\text{CrO}_3(\text{py})_2$)
- [5] Hidratación Markovnikov del alquino, para formar cetonas

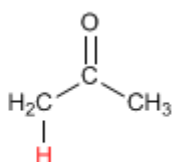
TEORÍA DE ENOLES Y ENOLATOS

Formación de Enolatos

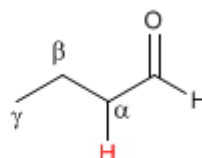
Los aldehídos y cetonas presentan hidrógenos ácidos en la posición vecina al grupo carbonilo, conocida como posición alfa. Estos hidrógenos presentan un pKa comprendido entre 18 y 21.



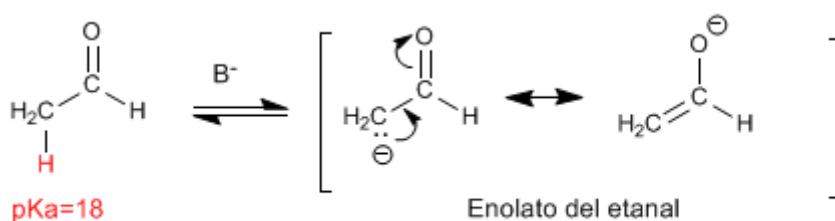
pKa=18



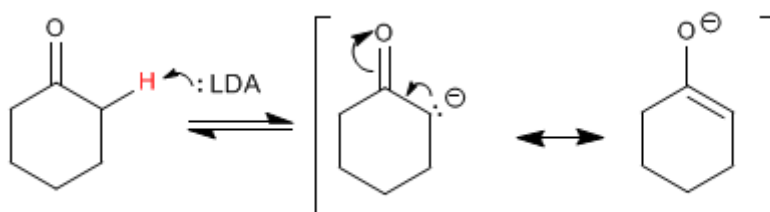
pKa=20-21



La acidez de los hidrógenos α es debida a la estabilización de la base conjugada (enolato) por resonancia.



Enolato del etanal

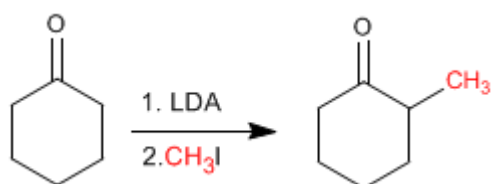


Enolato de la ciclohexanona

Alquilación de Enolatos

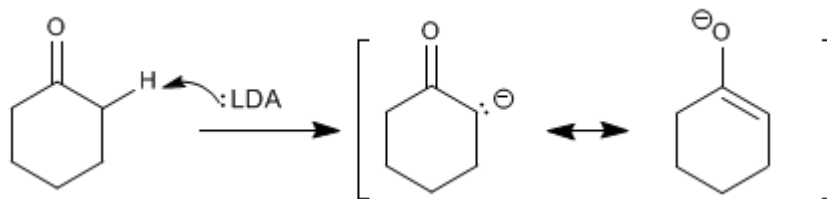
Los enolatos actúan como nucleófilos a través del carbono atacando a un gran número de electrófilos (haloalcanos, epóxidos, carbonilos, ésteres.....). En este punto nos fijaremos en la reacción entre enolatos y haloalcanos, que permite añadir cadenas carbonadas a la posición α de la cadena.

La Ciclohexanona se convierte en 2-Metilciclohexanona por tratamiento con LDA seguido de yoduro de metilo.

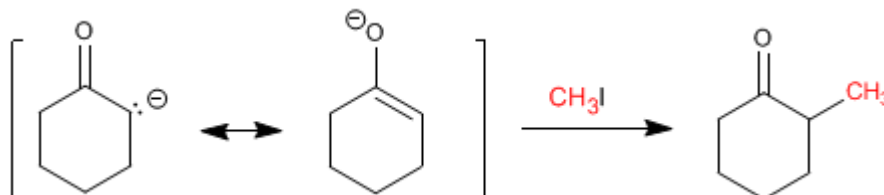


Etapas del mecanismo por el que se alquila la ciclohexanona:

Etapas 1. Formación del enolato

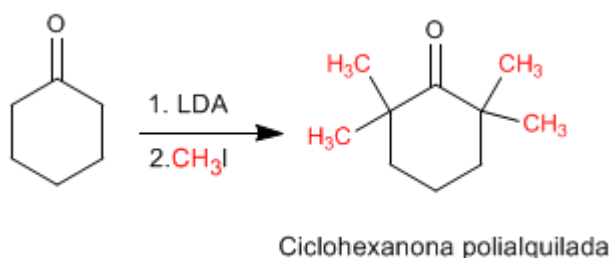


Etapas 2. Ataque nucleófilo del enolato sobre el haloalcano (Reacción de tipo S_N2)



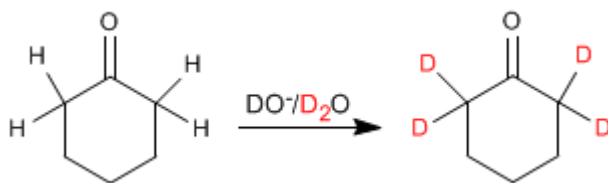
Las reacciones de alquilación tienen dos importantes problemas.

1. Competencia con la condensación aldólica. Los carbonilos en medio básico tienden a condensar para formar aldoles.
2. La reacción es difícil de controlar y tiende a polialquilar el carbonilo.



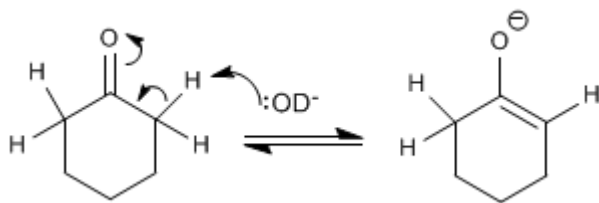
Intercambio hidrógeno - Deuterio

Los aldehídos y cetonas intercambian sus hidrógenos a por deuterios cuando se tratan con DO⁻/D₂O o con D⁺/D₂O. En medios básicos la reacción transcurre a través de enolatos y en medios ácidos los intermediarios formados son enoles.

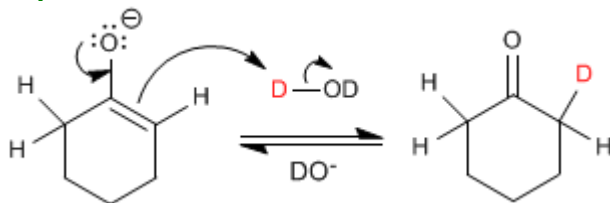


El mecanismo del intercambio hidrógeno-deuterio transcurre en los siguientes pasos:

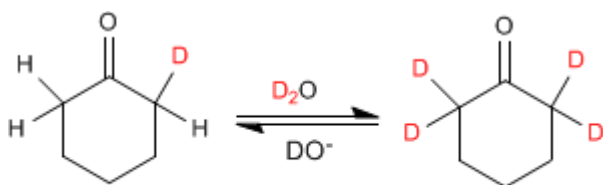
Etapas 1. Formación del enolato



Etapas 2. Transferencia del deuterio al enolato



Etapas 3. Sustitución del resto de hidrógenos



Halogenación de aldehídos y cetonas

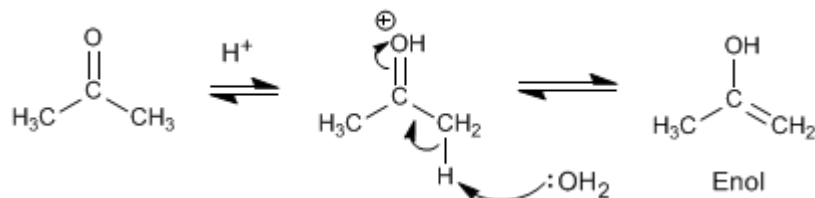
Los aldehídos y cetonas reaccionan con halógenos en medios ácidos o básicos produciéndose la sustitución de hidrógenos α por halógenos.

Halogenación de la propanona en medio ácido:

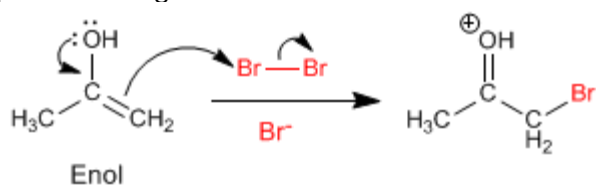


El mecanismo de halogenación en **medio ácido** tiene las siguientes etapas:

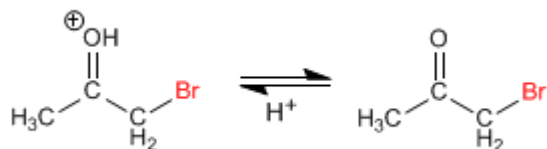
Etapas 1. Formación del enol



Etapas 2. Ataque nucleófilo del enol sobre el halógeno ayudado por la cesión del para del oxígeno.

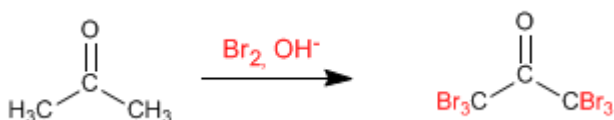


Etapa 3. Desprotonación



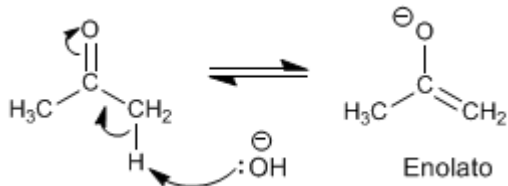
Trabajando con un equivalente de reactivo la halogenación para en una primera adición y no ocurren polihalogenaciones. El paso clave del mecanismo es la formación del enol y esta etapa requiere protonar el oxígeno del carbonilo. Una vez halogenada la posición α al oxígeno se vuelve menos básico, debido al efecto electronegativo del bromo, protonándose peor.

Halogenación de la propanona en **medio básico**:

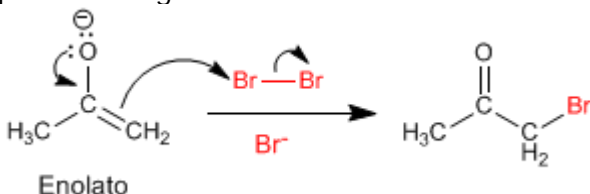


La halogenación en medio básico tiene el siguiente mecanismo:

Etapa 1. Formación del enolato



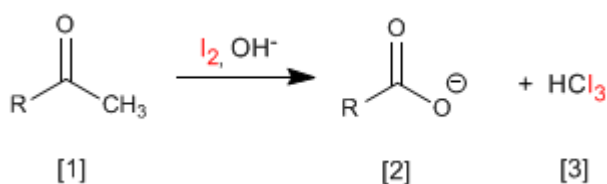
Etapa 2. Ataque nucleófilo del enolato sobre el halógeno ayudado por la cesión del par del oxígeno.



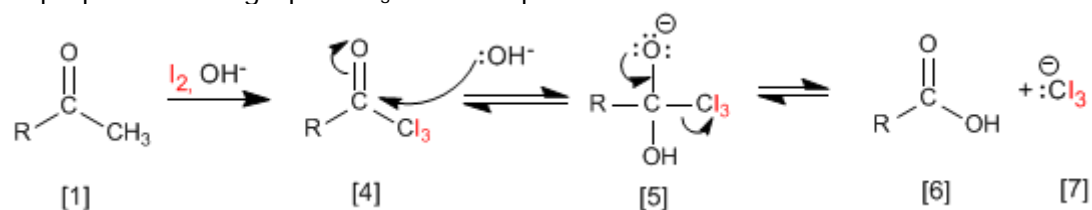
Este mecanismo se repite otras 5 veces sustituyendo todos los hidrógenos α por halógenos. En este caso la reacción no para puesto que el producto halogenado es más reactivo que la propanona de partida. La base arranca mejor los hidrógenos en el producto halogenado (son más ácidos), haciendo imposible parar la reacción.

Reacción del Haloformo (Yodoformo)

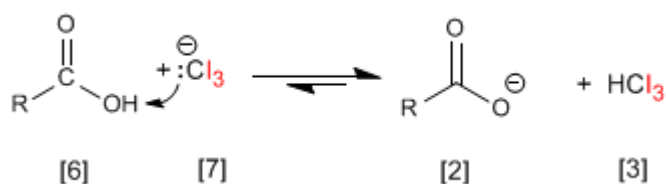
Las cetonas metílicas [1] reaccionan con halógenos en medios básicos generando carboxilatos [2] y haloformo [3].



El mecanismo consiste en halogenar completamente el metilo, sustituyendo en una etapa posterior el grupo -CX₃ formado por -OH.



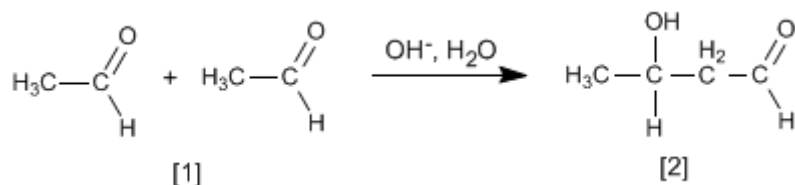
El grupo Cl₃⁻ es muy básico y desprotona el ácido carboxílico formándose yodoformo y el carboxilato.



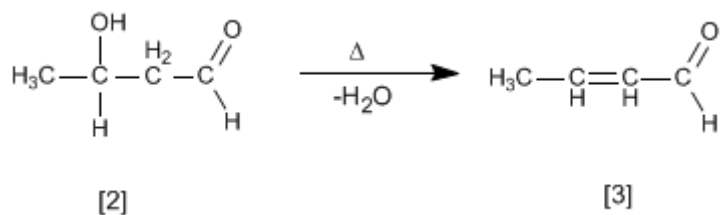
Esta reacción (con yodo) puede emplearse como ensayo analítico para identificar cetonas metílicas aprovechando que el yodoformo precipita de color amarillo.

Condensación Aldólica

Aldehídos y cetonas [1] condensan en medios básicos formando aldoles [2]. Esta reacción se denomina condensación aldólica.

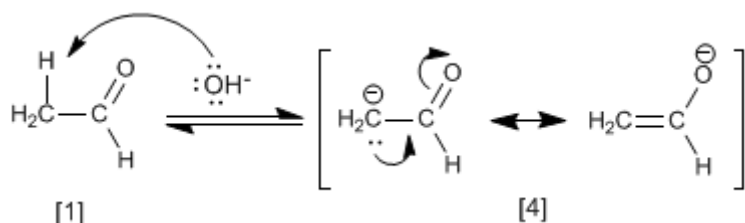


El aldol [2] formado deshidrata en el medio básico por calentamiento para formar un α,β-insaturado [3].



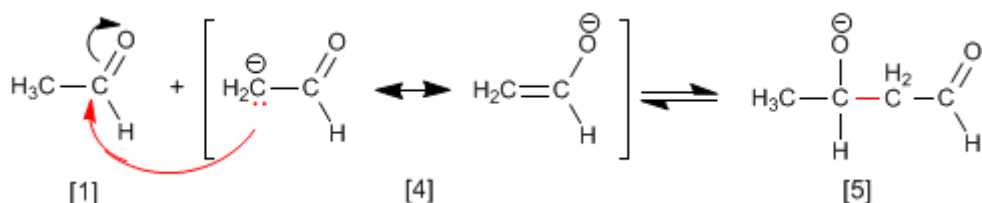
El mecanismo de la condensación aldólica transcurre con formación de un enolato, que ataca al carbonilo de otra molécula. En esta condensación se forma un enlace carbono-carbono entre el carbonilo de una molécula y el carbono α de la otra.

Etapas 1. Formación del enolato

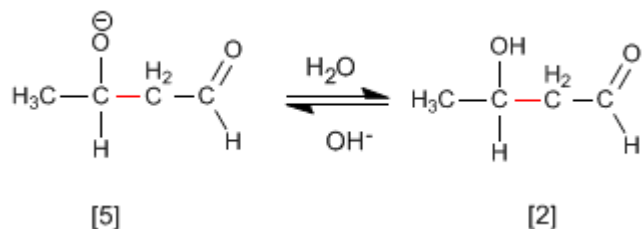


La base desprotona el carbono alfa del etanal [1] generando el enolato [4] estabilizado por resonancia.

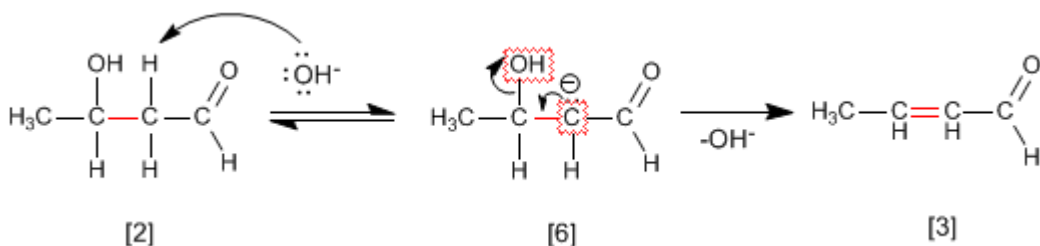
Etapas 2. Ataque nucleófilo del enolato sobre el carbonilo



Etapas 3. Protonación

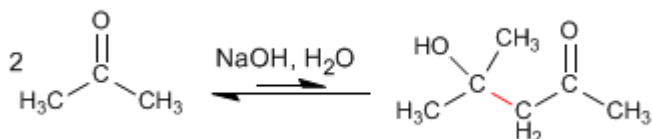


Etapas 4. Deshidratación del aldol

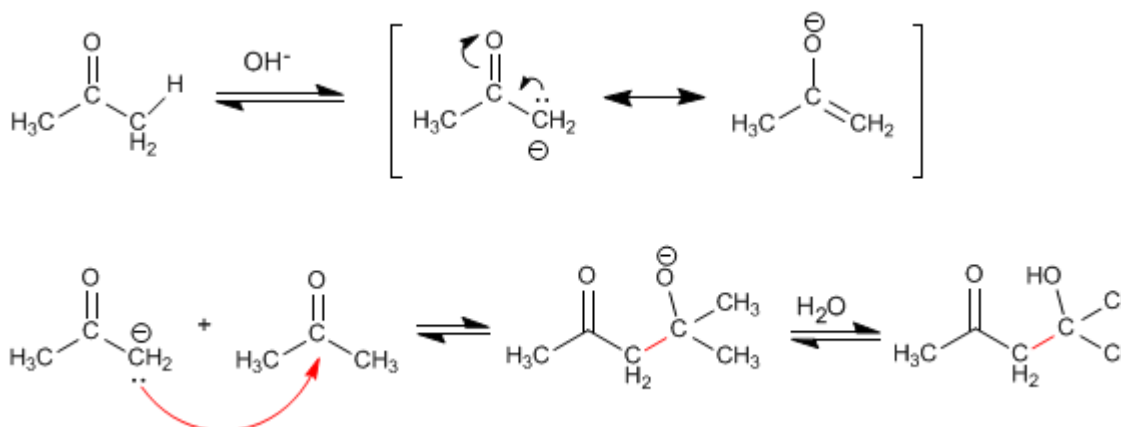


Condensación aldólica con cetonas

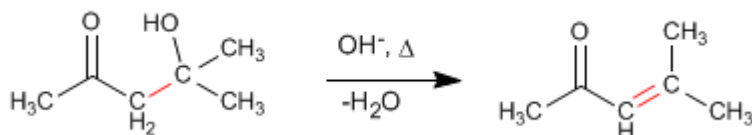
Las cetonas son menos reactivas que los aldehídos y dan un rendimiento muy bajo en la condensación aldólica. Así, dos moléculas de propanona condensan para formar el aldol correspondiente con un rendimiento del 2%. Se pueden conseguir porcentajes elevados del producto separándolo del medio de reacción según se va formando, o bien, calentando para deshidratarlo. De ambas formas los equilibrios de la aldólica se desplazan hacia el producto final.



Mecanismo de la reacción:

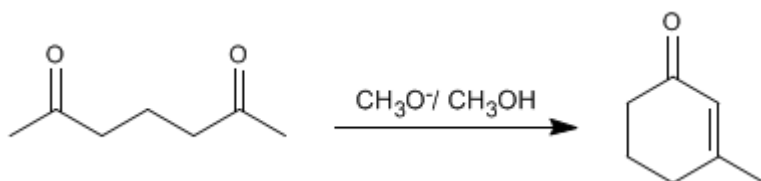


La deshidratación final permite el desplazamiento de los equilibrios. También se puede realizar una extracción del aldol del medio de reacción para favorecer la reacción.



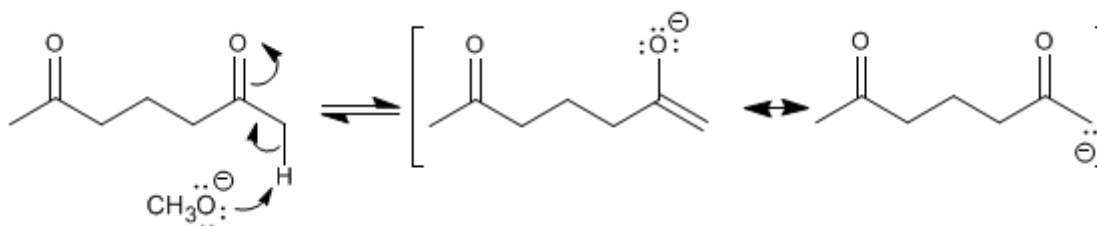
Condensación aldólica intramolecular

Los compuestos dicarbonílicos condensan mediante la aldólica intramolecular en medios básicos. En esta reacción se obtienen ciclos de cinco o seis miembros. Así, la 2,6-heptanodiona condensa con metóxido en metanol para formar el 3-metilciclohex-2-enona.

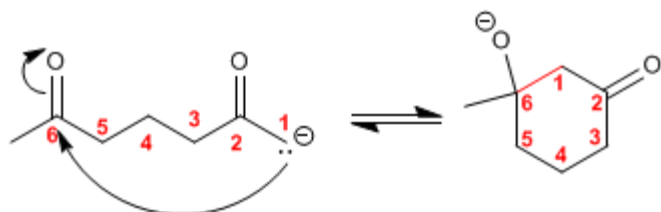


El mecanismo de la reacción transcurre a través de las siguientes etapas:

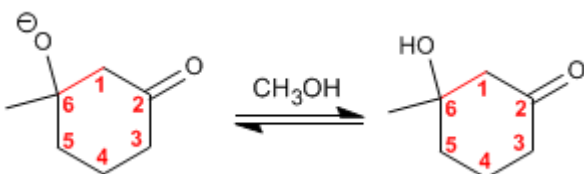
Etapa 1. Formación del enolato.



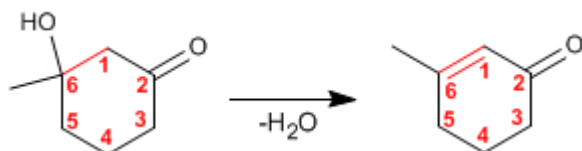
Etapa 2. Adición nucleófila intramolecular



Etapa 3. Protonación de la base del aldol



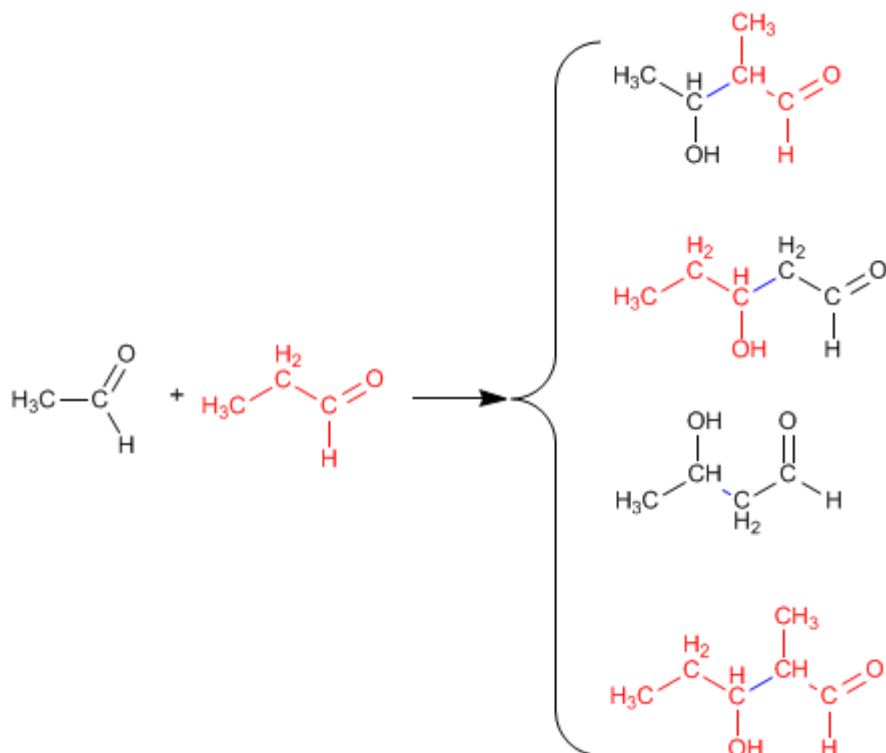
Etapa 4. Deshidratación del aldol



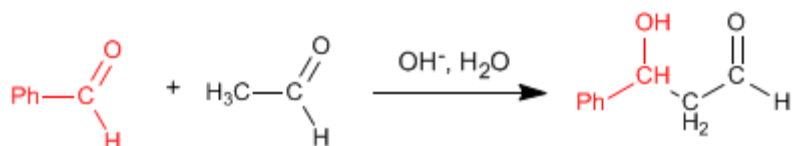
Condensación aldólica cruzada o mixta

La reacción entre dos carbonilos diferentes se llama aldólica cruzada o mixta. Esta reacción sólo tiene utilidad sintética en dos casos:

1. Sólo uno de los carbonilos puede formar enolatos.
 2. Uno de los carbonilos es mucho más reactivo que el otro.
- En el resto de situaciones la aldólica mixta genera mezclas de cuatro productos. Veamos como ejemplo la condensación del etanal y propanal.

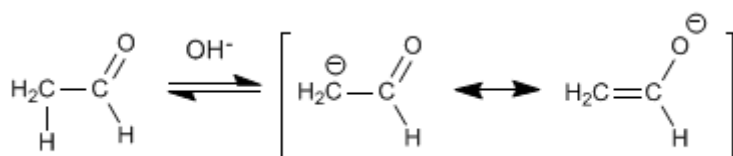


La condensación aldólica mixta del etanal con el benzaldehído genera un producto, cuando se trabaja en exceso de benzaldehído, debido a que el benzaldehído carece de hidrógenos en el carbono alfa y no puede formar enolatos.



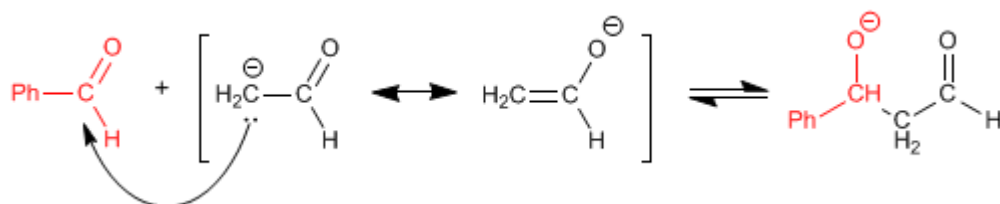
El mecanismo de esta reacción tiene lugar en las siguientes etapas:

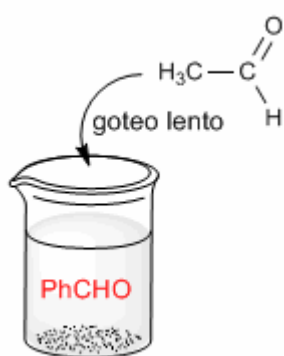
Etapas 1. Enolización del etanal



La formación de enolatos sólo puede tener lugar con el etanal, puesto que el benzaldehído carece de hidrógenos ácidos en el carbono alfa.

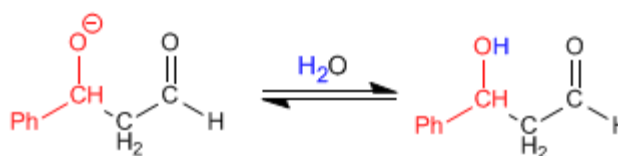
Etapas 2. Ataque nucleófilo del enolato al benzaldehído.





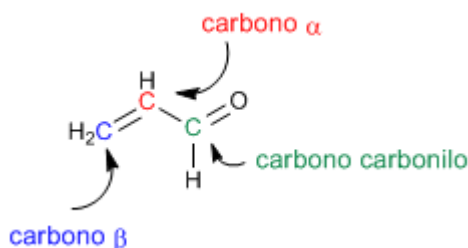
En esta etapa puede ocurrir el ataque del enolato de etanal sobre si mismo. Para evitarlo debe trabajarse en exceso de benzaldehído. Un procedimiento experimental muy usado para evitar la condensación del etanal consigo mismo es gotear lentamente el etanal sobre una disolución básica de benzaldehído

Etapa 3. Protonación



Síntesis de carbonilos alfa,beta-insaturados

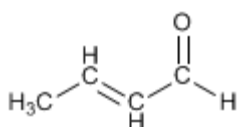
Los carbonilos α,β -insaturados son compuestos orgánicos que tienen un doble enlace entre las posiciones α,β de un aldehído o cetona.



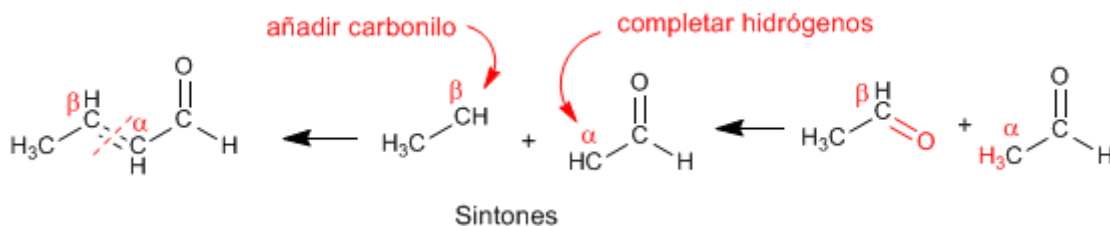
El propenal o acroleína es un carbonilo α,β -insaturado. Sus dos dobles enlaces conjugados le confieren una reactividad especial.

Existen 4 métodos importantes para la preparación de α,β -insaturados: condensación aldólica, halogenación del carbono α seguida de eliminación, oxidación de alcoholes alílicos y Wittig.

Método 1. Preparar mediante la condensación aldólica el siguiente compuesto.

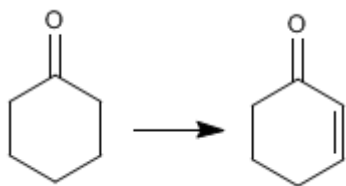


Empleamos la retrosíntesis para preparar el compuesto. Al ser de la familia de los α,β -insaturados se puede obtener mediante la condensación aldólica.

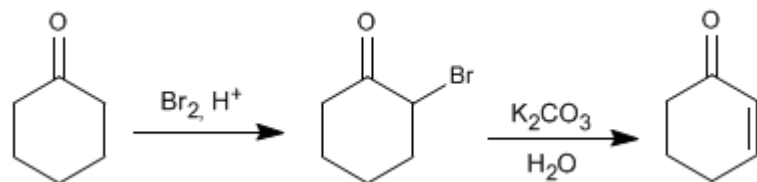


Para obtener los reactivos que forman el α,β -insaturado se rompe por el doble enlace, obteniéndose los sintones (equivalentes sintéticos). Los reactivos se obtienen añadiendo al carbono β un carbonilo y completando los hidrógeno que faltan en el carbono α .

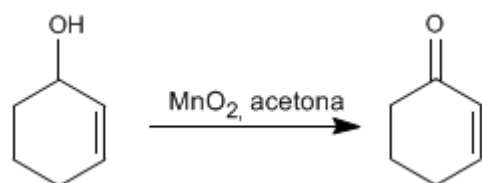
Ejemplo 2. Indicar como se puede realizar las siguiente transformación.



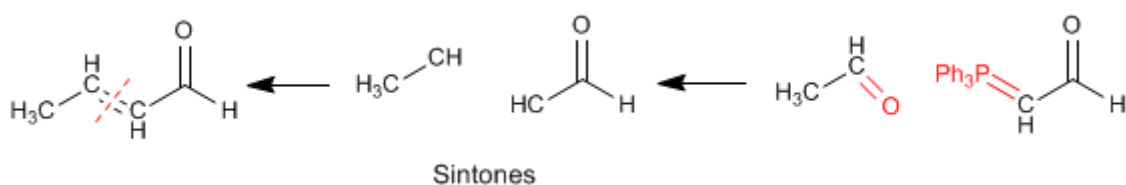
En una primera etapa se halogena la posición α del carbonilo. En la segunda etapa se realiza una eliminación que nos deja el producto final.



Método 3. La oxidación de alcoholes alílicos con dióxido de manganeso en acetona produce α,β -insaturados

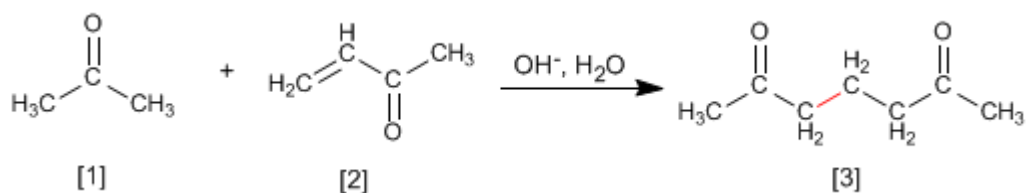


Método 4. Reacción de Wittig



Adición de Michael y anelación de Robinson

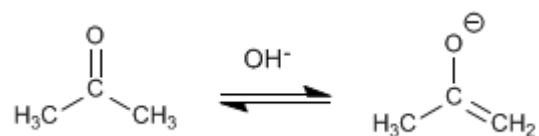
Los enolatos de aldehídos o cetonas se adicionan a los α,β -insaturados para formar 1,5-dicarbonilos. Esta reacción se denomina adición de Michael.



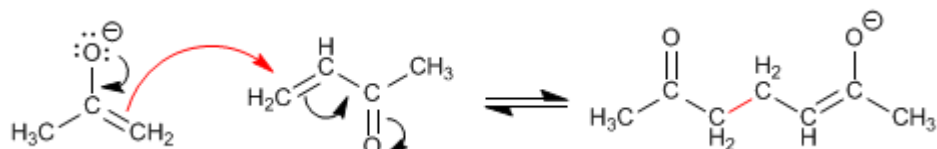
La propanona [1] reacciona con el α,β -insaturado [2] para formar el 1,5-dicarbonilo [3]

Mecanismo de la Adición de Michael:

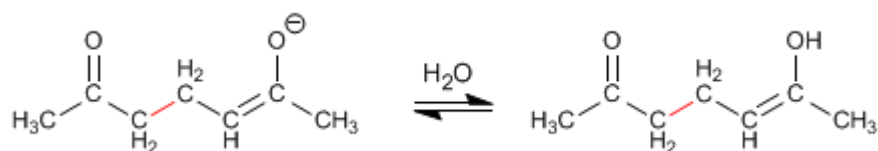
Etapla 1. Formación del enolato.



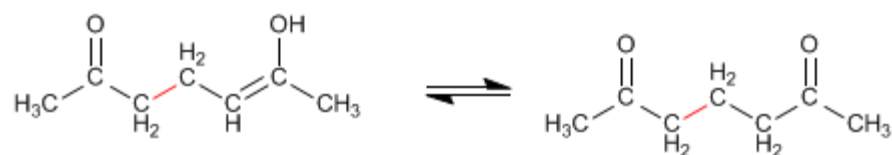
Etapla 2. Ataque nucleófilo del enolato al carbono β del α,β -insaturado.



Etapla 3. Equilibrio ácido-base



Etapla 4. Tautomería ceto-enol



El producto de Michael puede condensar mediante una aldólica intramolecular, formando un α,β -insaturado. El conjunto de la adición de Michael y la aldólica final se conoce como reacción de Robinson

Chemsoft ®

Química Orgánica

Recopilación : 2da Edición - 2009

José A.

Química Orgánica

Recopilación: 2da Edición

Diciembre 2009

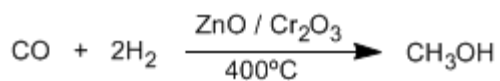
Índice:

- i. Alcoholes*
- ii. Éteres*
- iii. Aldehídos y Cetonas*
- iv. Enoles y Enolatos*
- v. Benceno*

SÍNTESIS Y REACTIVIDAD DE ALCOHOLES

Alcoholes - características generales

Los alcoholes son compuesto orgánicos que contienen el grupo hidroxilo (-OH). El metanol es el alcohol más sencillo, se obtiene por reducción del monóxido de carbono con hidrógeno.

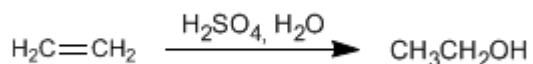


El metanol es un líquido incoloro, su punto de ebullición es 65°C, miscible en agua en todas las proporciones y venenoso (35 ml pueden matar una persona)

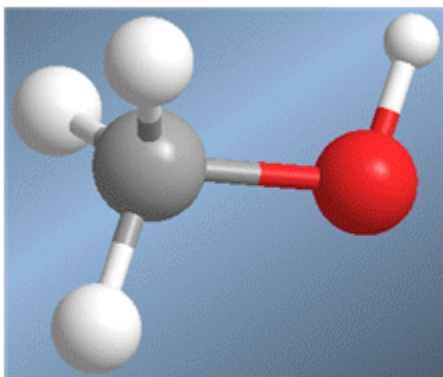
La mitad del metanol producido se oxida a metanal (formaldehído), material de partida para la fabricación de resinas y plásticos.

El etanol se obtiene por fermentación de materia vegetal, obteniéndose una concentración máxima de 15% en etanol. Por destilación se puede aumentar esta concentración hasta el 98%.

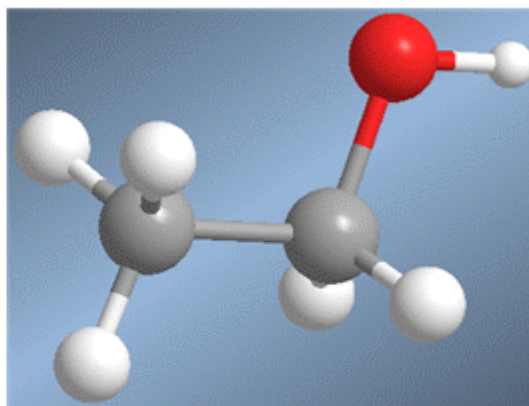
También se puede obtener etanol por hidratación del etileno (eteno) que se obtiene a partir del petróleo.



El etanol es un líquido incoloro, miscible en agua en todas proporciones, con punto de ebullición de 78°C. Es fácilmente metabolizado por nuestros organismos, aunque su abuso causa alcoholismo.



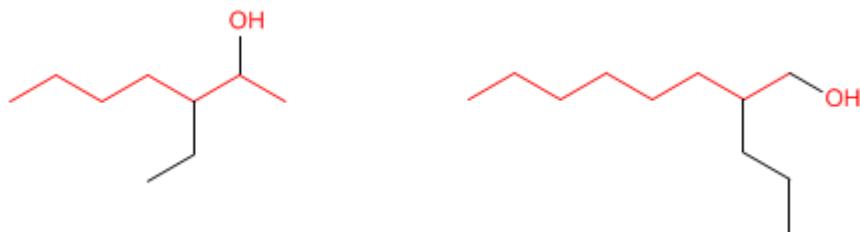
(metanol) CH_3OH



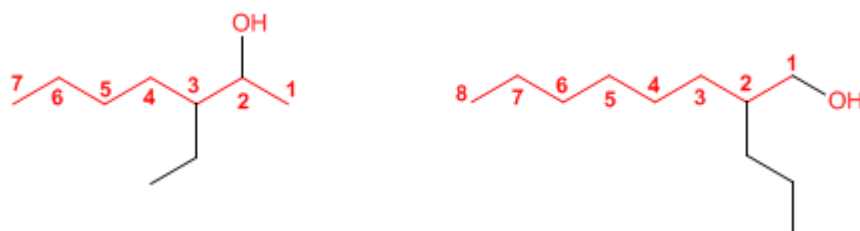
(etanol) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

Nomenclatura de Alcoholes

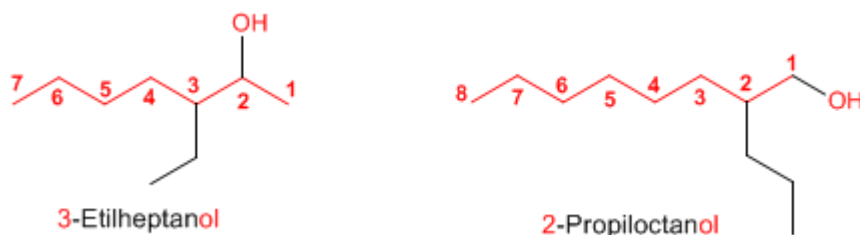
Regla 1. Se elige como cadena principal la de mayor longitud que contenga el grupo -OH.



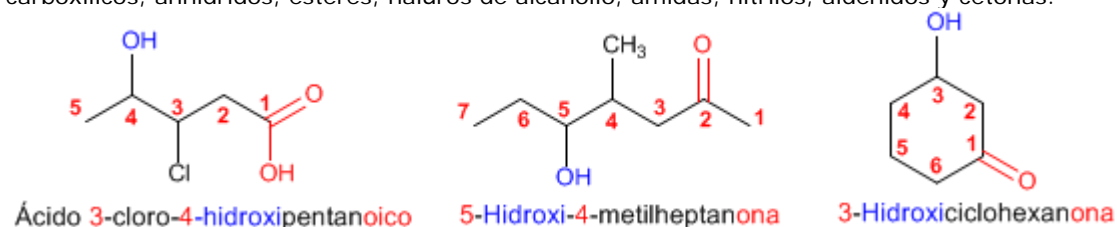
Regla 2. Se numera la cadena principal para que el grupo -OH tome el localizador más bajo. El grupo hidroxilo tiene preferencia sobre cadenas carbonadas, halógenos, dobles y triples enlaces.



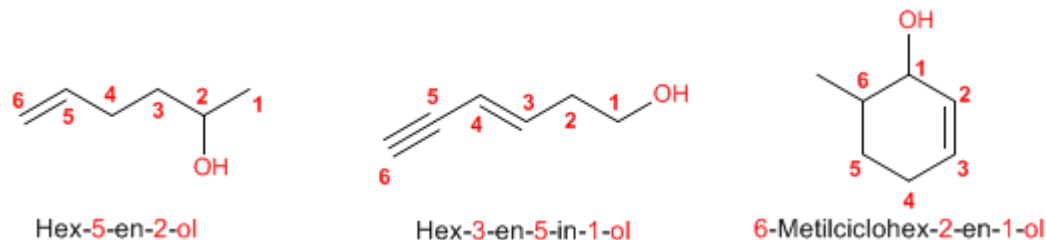
Regla 3. El nombre del alcohol se construye cambiando la terminación -o del alcano con igual número de carbonos por -ol



Regla 4. Cuando en la molécula hay grupos funcionales de mayor prioridad, el alcohol pasa a ser un mero sustituyente y se llama **hidroxi-**. Son prioritarios frente a los alcoholes: ácidos carboxílicos, anhídridos, ésteres, haluros de alcanoilo, amidas, nitrilos, aldehídos y cetonas.

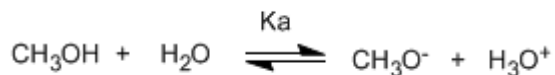


Regla 5. El grupo -OH es prioritario frente a los alquenos y alquinos. La numeración otorga el localizador más bajo al -OH y el nombre de la molécula termina en -ol.



Acidez y basicidad de alcoholes

Los alcoholes son especies anfóteras (anfipróticas), pueden actuar como ácidos o bases. En disolución acuosa se establece un equilibrio entre el alcohol, el agua y sus bases conjugadas.



Escribiendo la constante del equilibrio (K_a)

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{O}^-]}{[\text{CH}_3\text{OH}]} = 10^{-15.5}$$

El pequeño valor de la constante nos indica que el equilibrio está totalmente desplazado a la izquierda.

El logaritmo cambiado de signo de la constante de equilibrio nos da el pK_a del metanol, parámetro que indica el grado de acidez de un compuesto orgánico.

$$pK_a = -\log k_a = 15.5$$

El aumento del pK_a supone una disminución de la acidez. Así, el metanol con un pK_a de 15.5 es ligeramente más ácido que el etanol con pK_a de 15.9.

El pK_a de los alcoholes se ve influenciado por algunos factores como son el tamaño de la cadena carbonada y los grupos electronegativos

Al aumentar el tamaño de la cadena carbonada el alcohol se vuelve menos ácido.

CH_3OH	$pK_a = 15.5$	
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	$pK_a = 15.9$	
$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	$pK_a = 17.1$	
$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	$pK_a = 18$	

Los grupos electronegativos (halógenos) aumentan la acidez de los alcoholes (bajan el pK_a)

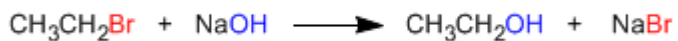
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	$pK_a = 15.9$	
$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$pK_a = 14.3$	
$\text{F}_3\text{CCH}_2\text{OH}$	$pK_a = 12.4$	

Síntesis de Alcoholes a partir de Haloalcanos

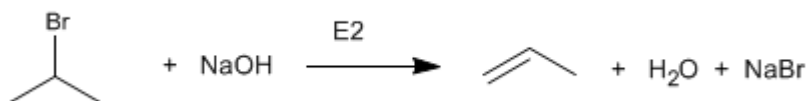
Los alcoholes se pueden obtener a partir de haloalcanos mediante reacciones S_N2 y S_N1

Síntesis de alcoholes mediante S_N2

Los haloalcanos primarios reaccionan con hidróxido de sodio para formar alcoholes. Haloalcanos secundarios y terciarios eliminan para formar alquenos.

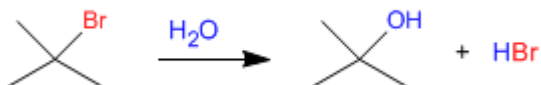


El bromuro de isopropilo (sustrato secundario) elimina al reaccionar con el ión hidróxido.



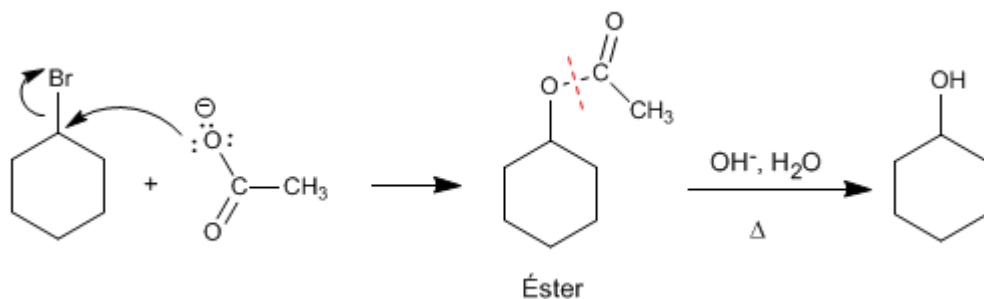
Síntesis de alcoholes mediante S_N1

Los sustratos secundarios y terciarios reaccionan con agua mediante mecanismo S_N1 para formar alcoholes.



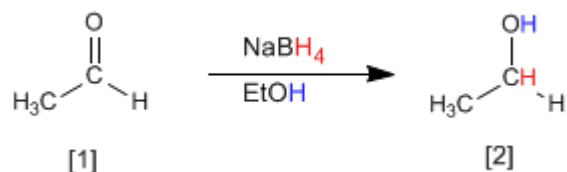
Hidrólisis de ésteres

Es un método interesante para preparar alcoholes a partir de haloalcanos secundarios. El haloalcano se convierte en éster por reacción con acetato de sodio, para después hidrolizarse en medio ácido o básico, obteniéndose el alcohol.



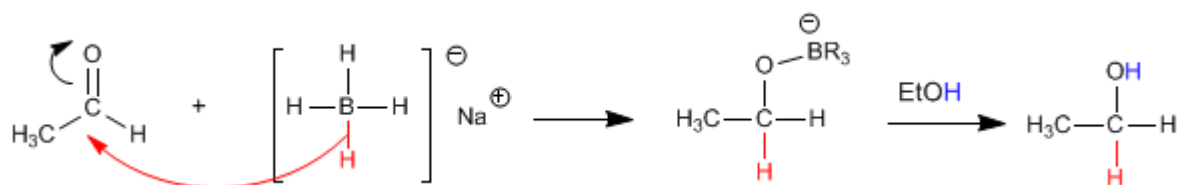
Síntesis de Alcoholes por reducción de carbonilos

Tanto el borohidruro de sodio (NaBH_4) como el hidruro de litio y aluminio (LiAlH_4) reducen aldehídos y cetonas a alcoholes.

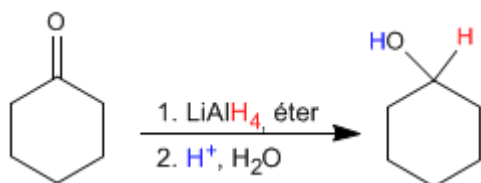


El etanal [1] se transforma por reducción con el borohidruro de sodio en etanol [2].

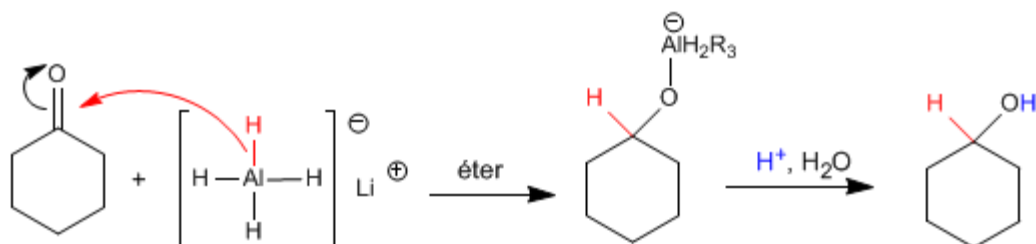
El mecanismo transcurre por ataque del hidruro procedente del reductor sobre el carbono carbonilo. En una segunda etapa el disolvente protona el oxígeno del alcóxido.



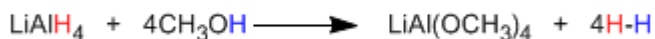
El hidruro de litio y aluminio trabaja en medio éter y transforma aldehídos y cetonas en alcoholes después de una etapa de hidrólisis ácida.



El mecanismo es análogo al del borohidruro de sodio.



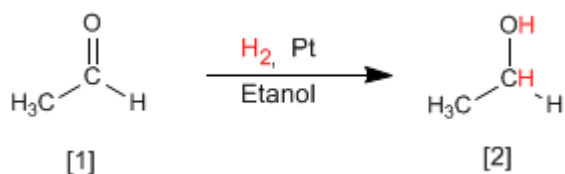
El reductor de litio y aluminio es más reactivo que el de boro, reacciona con el agua y los alcoholes desprendiendo hidrógeno. Por ello, debe disolverse en medios apróticos (éter).



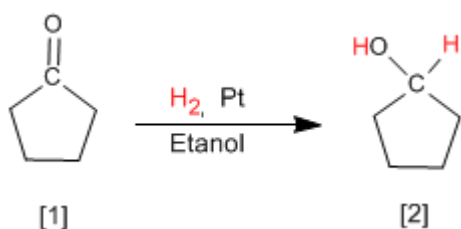
El reductor de boro, menos reactivo, descompone lentamente en medios próticos, lo que permite utilizarlo disuelto en etanol o agua.

Síntesis de Alcoholes por hidrogenación de Carbonilos

Otro método para preparar alcoholes consiste en la reducción de aldehídos o cetonas a alcoholes. El método más simple es la hidrogenación del doble enlace carbono-oxígeno, utilizando hidrógeno en presencia de un catalizador de platino, paladio, níquel o rutenio.



El etanal [1] se transforma por hidrogenación del doble enlace en etanol [2]



La ciclopentanona [1] se transforma por hidrogenación en ciclopentanol [2]

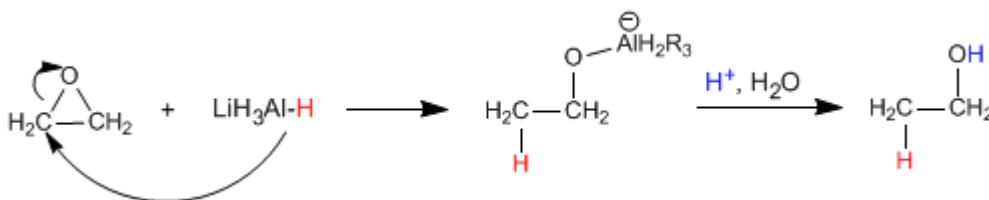
Síntesis de Alcoholes a partir de Epóxidos

Los alcoholes se pueden obtener por apertura de epóxidos (oxaciclopropanos). Esta apertura se puede realizar empleando reactivos organometálicos o el reductor de litio y aluminio.



El oxaciclopropano [1] se transforma por reducción con hidruro de litio y aluminio en etanol [2].

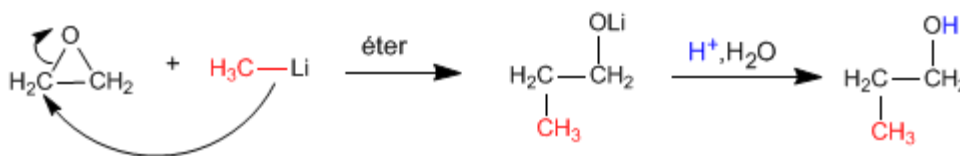
El mecanismo de la reacción comienza con el ataque del hidruro procedente del reductor sobre el carbono polarizado positivamente del epóxido, para terminar con la protonación del alcóxido.



Los reactivos de Grignard (organometálicos de magnesio) y los organolitícos reaccionan con oxaciclopropano para dar un alcohol primario.



El metillitio ataca al oxaciclopropano [1] para formar propan-1-ol [2].

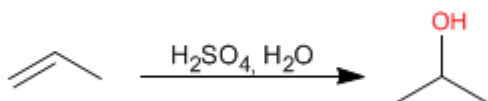


Síntesis de Alcoholes por Hidratación de Alquenos

Un método de síntesis para alcoholes, ya estudiado en la sección de alquenos, consiste en hidratar el alqueno. La adición del -OH puede ser en el carbono más sustituido del alqueno (Markovnikov), o bien, en el carbono menos sustituido (antiMarkovnikov).

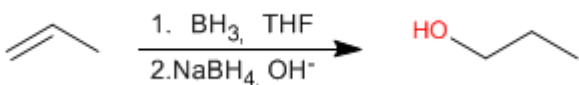
Hidratación Markovnikov

En esta hidratación el grupo hidroxilo va al carbono con más sustituyentes. Se emplea como reactivo sulfúrico acuoso, o bien, acetato de mercurio en agua, seguido de reducción con borohidruro de sodio.



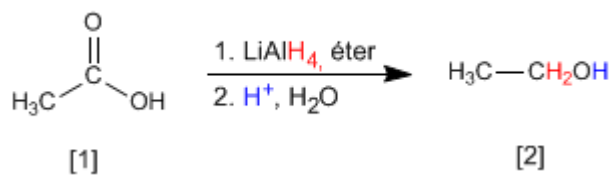
Hidratación antiMarkovnikov

El grupo hidroxilo se adiciona al carbono menos sustituido. El reactivo empleado es borano en THF seguido de oxidación con agua oxigenada en medio básico (hidroboración)



Síntesis de alcoholes por reducción de ácidos y ésteres

Los ácidos carboxílicos y los ésteres se reducen a alcoholes con el hidruro de litio y aluminio.
Reductores más suaves como el borohidruro de sodio son incapaces de reducir estos compuestos.



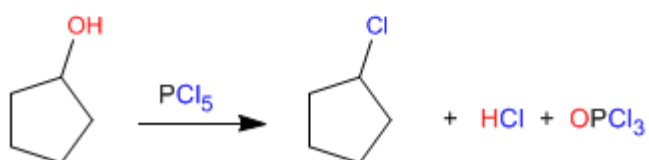
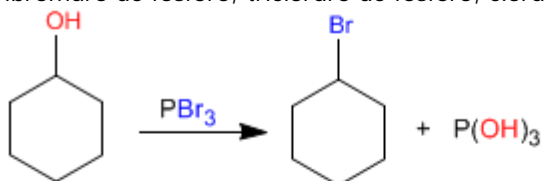
El ácido etanoico [1] se transforma por reducción con hidruro de litio y aluminio en etanol [2].



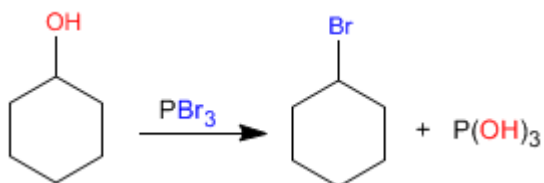
El benzoato de metilo [1] se transforma en alcohol bencílico [2] por reducción con hidruro de litio y aluminio.

Síntesis de Haloalcanos a partir de Alcoholes

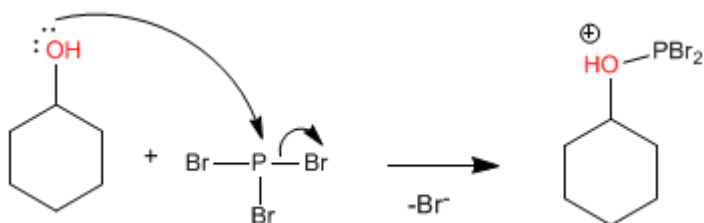
Los alcoholes primarios y secundarios pueden convertirse en haloalcanos con reactivos como: tribromuro de fósforo, tricloruro de fósforo, cloruro de tionilo y pentacloruro de fósforo.



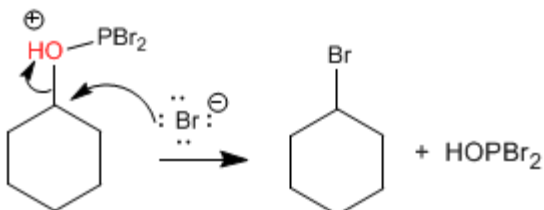
El mecanismo de estas reacciones es de tipo $\text{S}_{\text{N}}2$ y sólo los alcoholes primarios y secundarios reaccionan. Veamos el mecanismo de la primera reacción.



Etapas 1. Ataque del alcohol al tribromuro de fósforo



Etapas 2. Sustitución nucleófila bimolecular, actuando el bromuro como nucleófilo

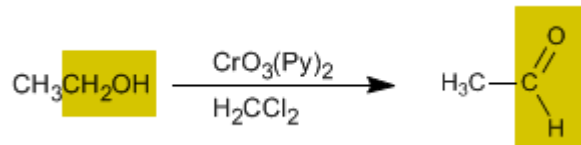


Todos los bromos del PBr_3 son reactivos y el mecanismo se repite dos veces más.

Oxidación de Alcoholes

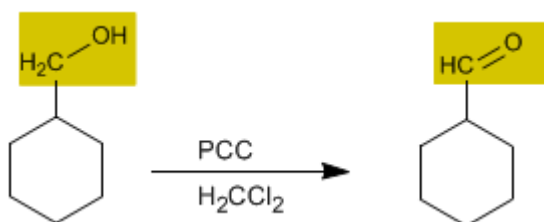
La oxidación de alcoholes forma compuestos carbonilos. Al oxidar alcoholes primarios se obtienen aldehídos, mientras que la oxidación de alcoholes secundarios forma cetonas.

Oxidación de alcoholes primarios a aldehídos



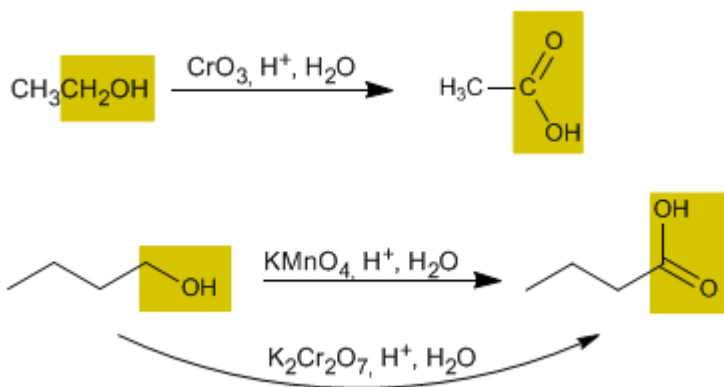
El trióxido de cromo con piridina en diclorometano permite aislar aldehídos con buen rendimiento a partir de alcoholes primarios.

Se conoce como PCC (clorocromato de piridinio) al trióxido de cromo con piridina y ácido clorhídrico en diclorometano. Este reactivo también convierte alcoholes primarios en aldehídos.



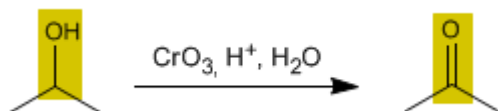
Oxidación de alcoholes primarios a ácidos carboxílicos

El trióxido de cromo en medio ácido acuoso (reactivo de Jones), el permanganato de potasio y el dicromato de potasio oxidan los alcoholes primarios a ácidos carboxílicos.



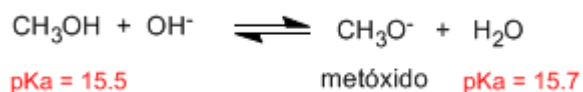
Oxidación de alcoholes secundarios a cetonas

Los oxidantes convierten los alcoholes secundarios en cetonas. No es posible la sobreoxidación a ácido carboxílico.

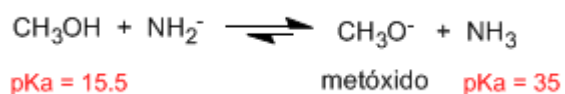


Formación de Alcóxidos a partir de Alcoholes

Los alcóxidos son las bases de los alcoholes, se obtienen por reacción del alcohol con una base fuerte.

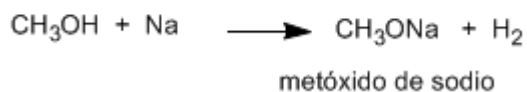
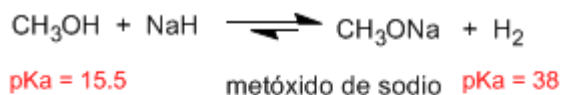


Los pK_a de los ácidos conjugados son similares y el equilibrio no se encuentra desplazado. El ión hidróxido es una base demasiado débil para formar el alcóxido en cantidad importante.



El amiduro es una base muy fuerte y desplaza el equilibrio a la derecha, transformando el metanol en metóxido.

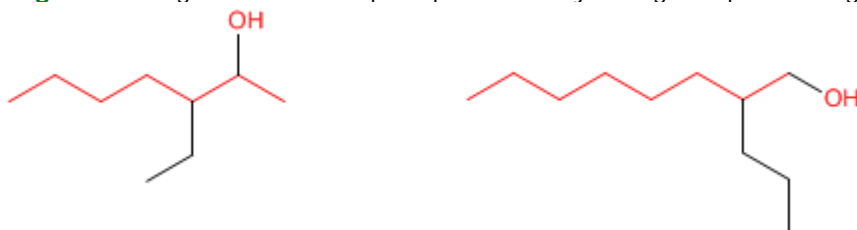
Otras bases fuertes que pueden ser usadas para formar alcóxidos son: hidruro de sodio, LDA, sodio metal.



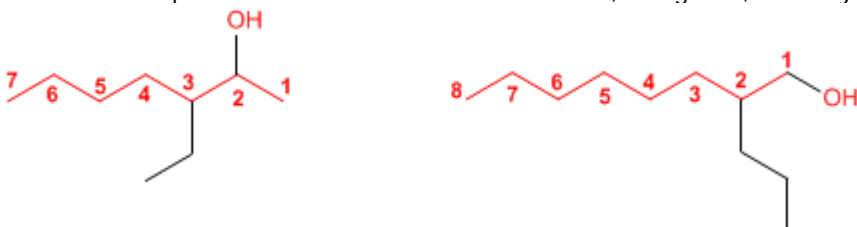
PROBLEMAS NOMENCLATURA - ALCOHOLES

Nomenclatura de Alcoholes - Reglas IUPAC

Regla 1. Se elige como cadena principal la de mayor longitud que contenga el grupo -OH.



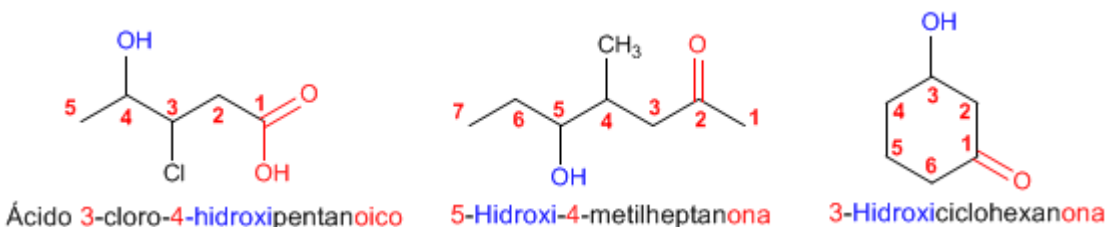
Regla 2. Se numera la cadena principal para que el grupo -OH tome el localizador más bajo. El grupo hidroxilo tiene preferencia sobre cadenas carbonadas, halógenos, dobles y triples enlaces.



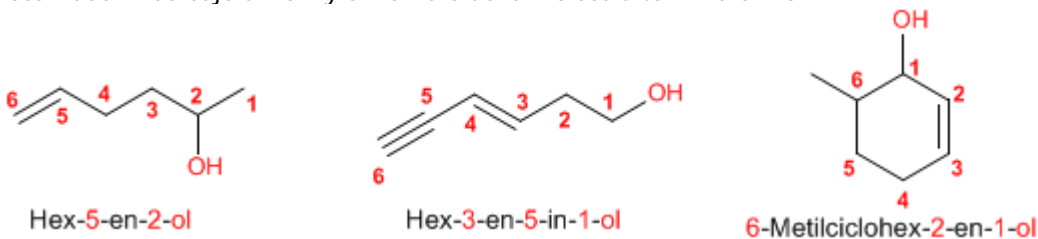
Regla 3. El nombre del alcohol se construye cambiando la terminación -o del alcano con igual número de carbonos por -ol



Regla 4. Cuando en la molécula hay grupos funcionales de mayor prioridad, el alcohol pasa a ser un mero sustituyente y se llama **hidroxi-**. Son prioritarios frente a los alcoholes: ácidos carboxílicos, anhídridos, ésteres, haluros de alcanoilo, amidas, nitrilos, aldehídos y cetonas.

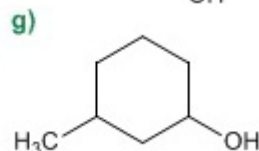
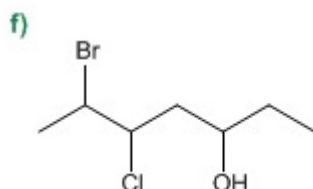
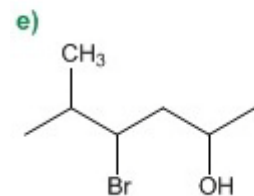
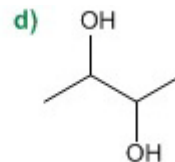
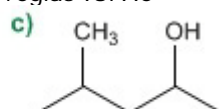
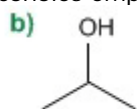
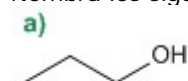


Regla 5. El grupo -OH es prioritario frente a los alquenos y alquinos. La numeración otorga el localizador más bajo al -OH y el nombre de la molécula termina en -ol.

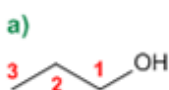


Nomenclatura de Alcoholes - Problema 0.1

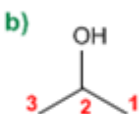
Nombra los siguientes alcoholes empleando reglas IUPAC



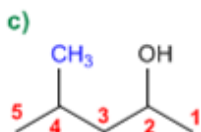
Solución:



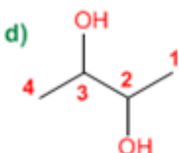
1. Cadena principal: la de mayor longitud que contenga el -OH (propano)
2. Numeración: otorga al -OH el localizador más bajo.
3. Sustituyentes: no
4. Nombre: Propan-1-ol



1. Cadena principal: la de mayor longitud que contenga el -OH (propano)
2. Numeración: indiferente.
3. Sustituyentes: no
4. Nombre: Propan-2-ol



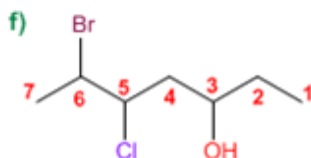
1. Cadena principal: la de mayor longitud que contenga el -OH (pentano)
2. Numeración: otorga al -OH el localizador más bajo (-OH preferente sobre cadenas)
3. Sustituyentes: metilo en 4
4. Nombre: 4-Metilpentan-2-ol



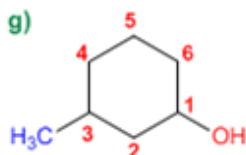
1. Cadena principal: mayor longitud (butano)
2. Numeración: comienza en uno de los extremos.
3. Sustituyentes: no
4. Nombre: Butano-2,3-diol



1. Cadena principal: mayor longitud (hexano)
2. Numeración: comienza en el extremo derecho, para otorgar al -OH el localizador más bajo.
3. Sustituyentes: bromo en posición 4 y metilo en 5.
4. Nombre: 4-Bromo-5-metilhexan-2-ol



1. Cadena principal: mayor longitud (heptano)
2. Numeración: comienza en extremo que otorga el localizador más bajo al -OH.
3. Sustituyentes: bromo en 6 y cloro en 5.
4. Nombre: 6-Bromo-5-cloroheptan-3-ol



1. Cadena principal: ciclo de seis miembros (ciclohexano)
2. Numeración: comienza en el carbono del -OH.
3. Sustituyentes: metilo en 3.
4. Nombre: 3-Metilciclohexanol

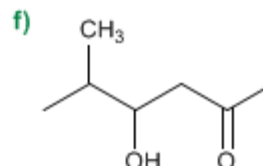
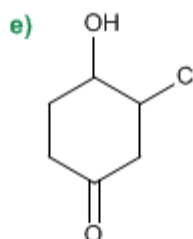
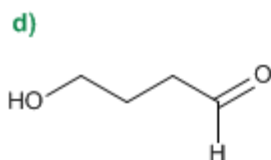
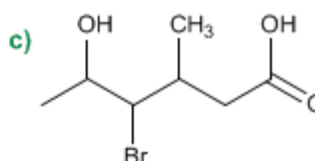
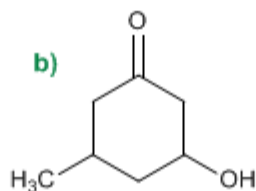
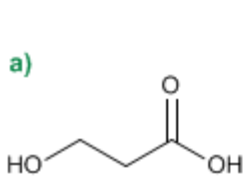
1. Cuando en una molécula hay más de un grupo -OH se pueden emplear los prefijos de cantidad di, tri, tetra, penta, hexa,..... La numeración debe otorgar los menores localizadores a los -OH.

2. El nombre del alcohol se construye comenzando por los sustituyentes, precedidos por sus respectivos localizadores, terminando en el nombre de la cadena principal. La terminación -o del alcano correspondiente se sustituye por -ol.

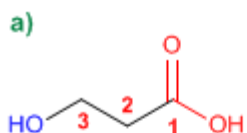
3. En el caso de alcoholes cíclicos no es necesario indicar la posición del grupo hidroxilo, puesto que siempre toma localizador 1.

Nomenclatura de Alcoholes - Problema 0.2

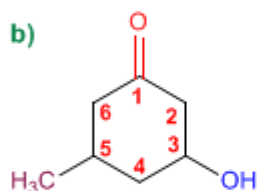
Nombra los siguientes moléculas, en las que el alcohol actúa como sustituyente.



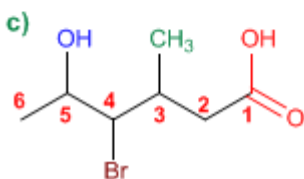
Solución



1. Cadena principal: más larga que contenga el grupo funcional (propano)
2. Grupo funcional: ácido carboxílico
3. Numeración: localizador más bajo al grupo ácido
4. Sustituyentes: grupo **hidroxi** en 3.
5. Nombre: **Acido 3-hidroxi**propanoico



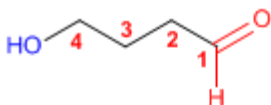
1. Cadena principal: ciclo de seis miembros (ciclohexano)
2. Grupo funcional: cetona
3. Numeración: localizador más bajo al grupo carbonilo
4. Sustituyentes: grupo **hidroxi** en 3 y **metilo** en 4.
5. Nombre: **2-Hidroxi-5-metilciclohexanona**



1. Cadena principal: más larga que contenga el grupo funcional (hexano)
2. Grupo funcional: ácido carboxílico
3. Numeración: asigna el localizador más bajo al grupo ácido.
4. Sustituyentes: **bromo** en 4, grupo **hidroxi** en 5 y **metilo** en 3
5. Nombre: **Acido 4-bromo-6-hidroxi-3-metilhexanoico**

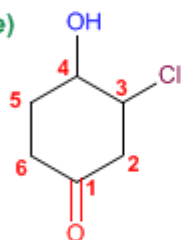
Los ácidos carboxílicos y las cetonas son prioritarios sobre los alcoholes.
El alcohol pasa a ser un sustituyente más de la molécula, ordenándose alfabéticamente con el resto de sustituyentes.

d)



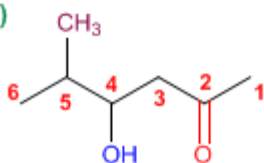
1. Cadena principal: más larga que contenga el grupo funcional (butano)
2. Grupo funcional: aldehído
3. Numeración: localizador más bajo al grupo carbonilo
4. Sustituyentes: grupo **hidroxi** en 4.
5. Nombre: **4-Hidroxibutanal**

e)



1. Cadena principal: ciclo de seis miembros
2. Grupo funcional: cetona
3. Numeración: localizador más bajo al carbonilo
4. Sustituyentes: **cloro** en 3 e **hidroxi** en 4.
5. Nombre: **3-Cloro-4-hidroxiciclohexanona**

f)



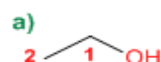
1. Cadena principal: más larga que contenga el grupo funcional (propano)
2. Grupo funcional: cetona
3. Numeración: localizador más bajo al grupo carbonilo
4. Sustituyentes: grupo **hidroxi** en 4 y **metilo** en 5.
5. Nombre: **3-Hidroxi-4-metilhexan-2-ona**

Nomenclatura de Alcoholes - Problema 0.3

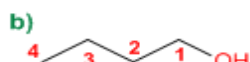
Dibujar la estructura de los siguientes alcoholes:

- | | |
|--------------------------|-----------------------------------|
| a) Etanol | i) Ciclopent-2-enol |
| b) Butanol | j) 2,3-Dimetilciclohexanol |
| c) 2-Metilpropan-1-ol | k) Octa-3,5-dien-2-ol |
| d) 2-Metilbutan-2-ol | l) Hex-4-en-1-in-3-ol |
| e) 3-Metilbutan-2-ol | m) 2-Bromohept-2-en-1,4-diol |
| f) 3-Metilbutan-1-ol | n) 2-Fenil-5-metilheptan-2-ol |
| g) 2,3-Pentanodiol | o) Alcohol bencílico |
| h) 2-Etil-pent-3-en-1-ol | p) 1,2,3-Propanotriol (glicerina) |

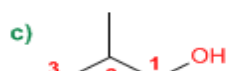
Solución:



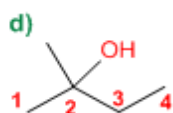
Etanol



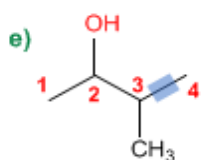
Butanol



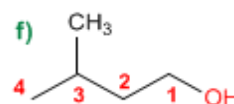
2-Metilpropan-1-ol



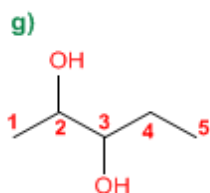
2-Metilbutan-2-ol



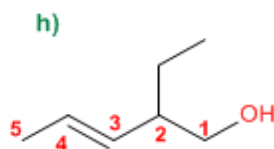
3-Metilbutan-2-ol



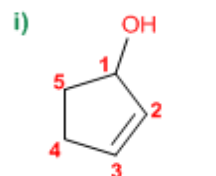
3-Metilbutan-1-ol



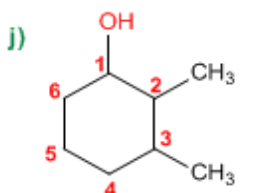
2,3-Pentanodiol



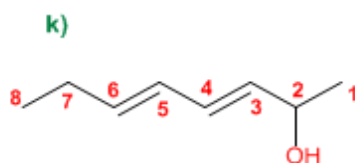
2-Etil-pent-3-en-1-ol



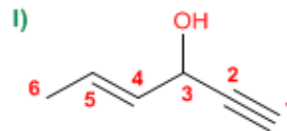
Ciclopent-2-enol



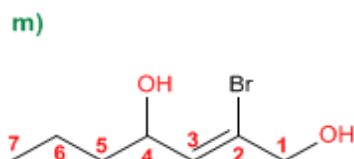
2,3-Dimetilciclohexanol



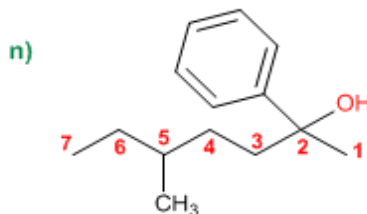
Octa-3,5-dien-2-ol



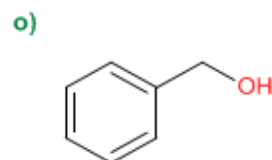
Hex-4-en-1-in-3-ol



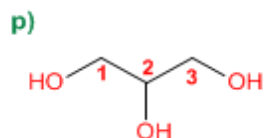
2-Bromohept-2-en-1,4-diol



2-Fenil-5-metilheptan-2-ol



Alcohol bencílico

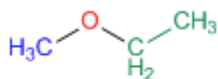


1,2,3-Propanotriol (glicerina)

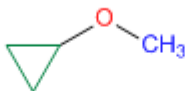
TEORÍA DE ÉTERES

Nomenclatura de éteres - epóxidos

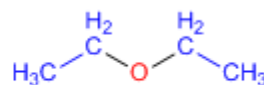
La nomenclatura de los éteres consiste en nombrar alfabéticamente los dos grupos alquilo que parten del oxígeno, terminando el nombre en éter. Veamos algunos ejemplos:



Etil metil éter

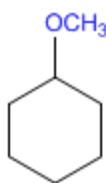


Ciclopropil metil éter

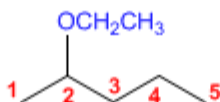


Dietil éter

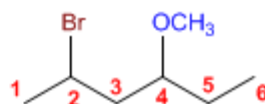
También se pueden nombrar los éteres como grupos alcoxi.



Metóxiciclohexano



2-Etoxi pentano

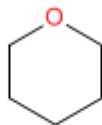


2-Bromo-4-metoxihexano

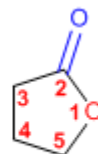
Los éteres cíclicos se forman sustituyendo $-CH_2-$ del ciclo por $-O-$. Este cambio se indica con el prefijo **oxa-**.



Oxaciclopropano



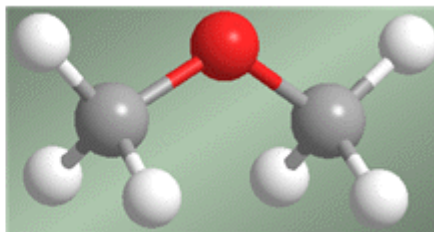
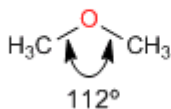
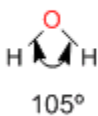
Oxaciclohexano



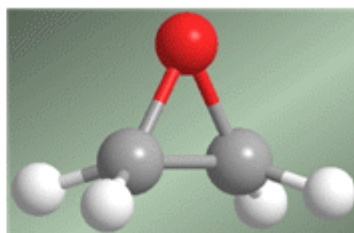
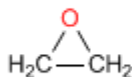
2-oxo-oxaciclopentano

Estructura y enlace en éteres y epóxidos

Los éteres son moléculas de estructura similar al agua y alcoholes. El ángulo entre los enlaces C-O-C es mayor que en el agua debido a las repulsiones estéricas entre grupos voluminosos.

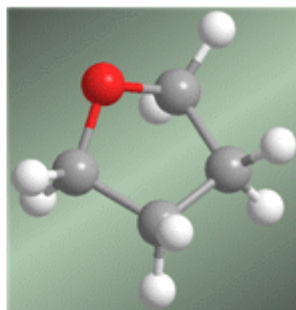
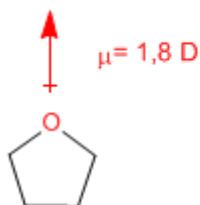


En el caso de los epóxidos la característica más relevante es la tensión del anillo, debida a ángulos de enlace muy distantes a los 109° .



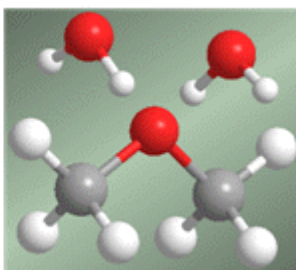
El enlace C-O-C presenta un ángulo de 61° .

Los éteres son moléculas muy polares. Así, el Dietil éter presenta un momento dipolar de 1,2 D. Este momento dipolar es aún más importante en éteres cíclicos (oxaciclopropano, tetrahidrofurano) que presentan momentos dipolares sobre 1,8 D, similares al agua.





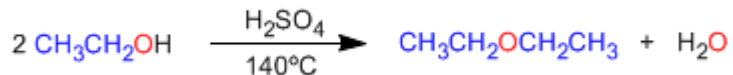
Solubilidad agua = 7,5 g/100ml



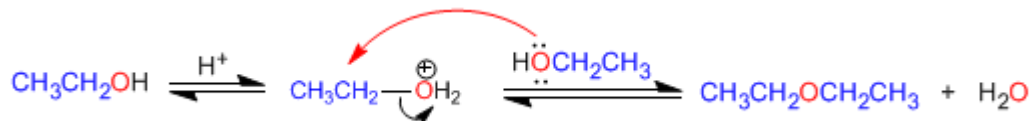
Síntesis de éteres por condensación de alcoholes

1. Éteres a partir de alcoholes primarios

Los éteres simétricos pueden prepararse por condensación de alcoholes. La reacción se realiza bajo calefacción (140°C) y con catálisis ácida. Así, dos moléculas de etanol condensan para formar dietil éter.

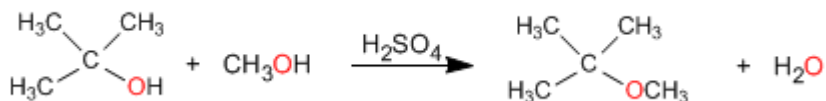


El mecanismo de la reacción transcurre en las siguientes etapas:



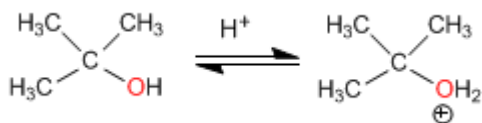
2. Uno de los alcoholes es secundario o terciario

En este caso la reacción transcurre en condiciones más suaves, a través de mecanismos $\text{S}_{\text{N}}1$.

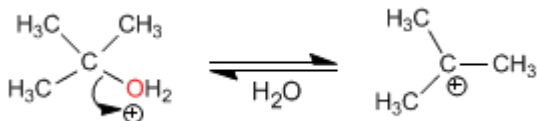


El mecanismo transcurre con formación de un carbocatión terciario de gran estabilidad

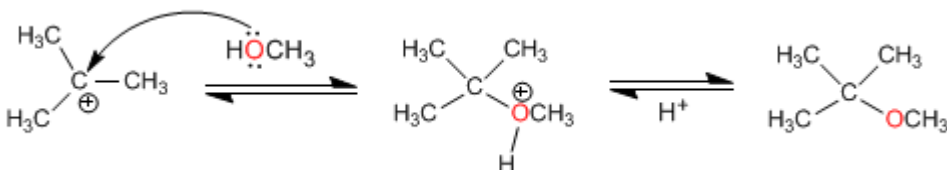
Etapas 1. Protonación del alcohol terciario



Etapas 2. Formación del carbocatión por pérdida de agua

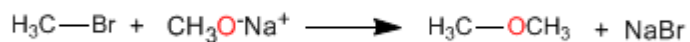


Etapas 3. Ataque nucleófilo del metanol



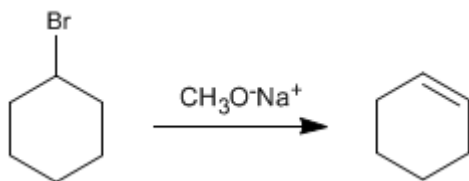
Síntesis de Williamson de los éteres

La reacción entre un haloalcano primario y un alcóxido (o bien alcohol en medio básico) es el método más importante para preparar éteres. Esta reacción es conocida como síntesis de Williamson.

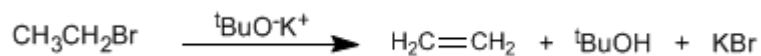


Esta reacción transcurre a través del mecanismo $\text{S}_{\text{N}}2$.

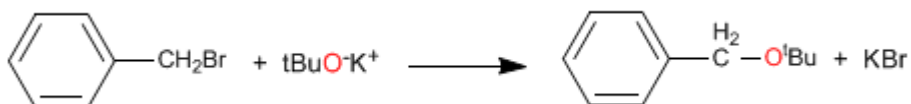
La importante basicidad de los alcóxidos produce reacciones de eliminación con sustratos secundarios y terciarios, formando alquenos en lugar de éteres.



Otra situación en la que Williamson no rinde éteres, es en el caso de emplear alcóxidos impedidos, como *tert*-butóxido de potasio. Debido a su gran tamaño el *tert*-butóxido elimina incluso con sustratos primarios.



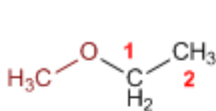
Con haloalcanos primarios y sobre todo con haloalcanos que carecen de hidrógenos β el rendimiento de Williamson es muy bueno.



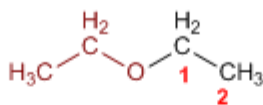
PROBLEMAS NOMENCLATURA - ÉTERES

Nomenclatura de Éteres - Reglas IUPAC

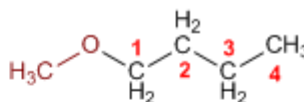
Regla 1. Los éteres pueden nombrarse como alcoxi derivados de alcanos (nomenclatura IUPAC sustitutiva). Se toma como cadena principal la de mayor longitud y se nombra el alcóxido como un sustituyente.



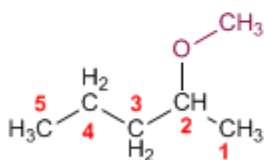
Metoxietano



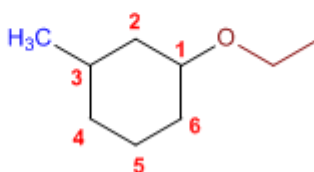
Etoxietano



1-Metoxibutano

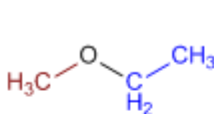


2-Metoxipentano

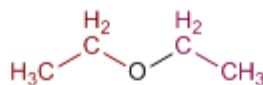


1-Etoxi-3-metilciclohexano

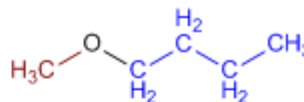
Regla 2. La nomenclatura funcional (IUPAC) nombra los éteres como derivados de dos grupos alquilo, ordenados alfabéticamente, terminando el nombre en la palabra éter.



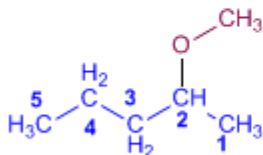
Etil metil éter



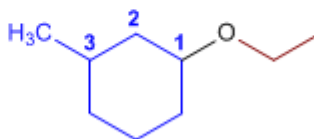
Dietil éter



Butil metil éter



Metil pent-2-il éter



Etil 3-metilciclohexil éter

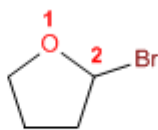
Regla 3. Los éteres cíclicos se forman sustituyendo un -CH₂- por -O- en un ciclo. La numeración comienza en el oxígeno y se nombran con el prefijo oxa- seguido del nombre del ciclo.



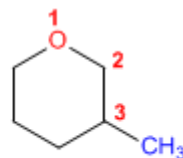
Oxaciclopropano



Oxaciclobutano



2-Bromooxaciclopentano

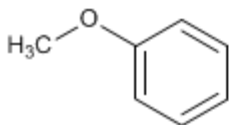


3-Metiloxaciclohexano

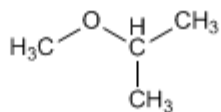
Nomenclatura de Éteres - Problema 0.1

Nombra los siguientes éteres:

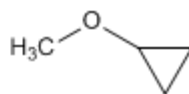
a)



b)



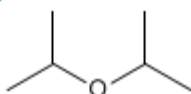
c)



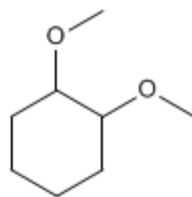
d)



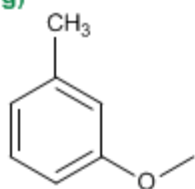
e)



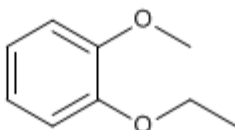
f)



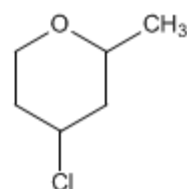
g)



h)

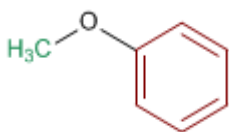


i)



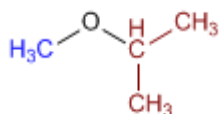
Solución:

a)



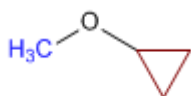
1. Sustituyentes: **fenil** y **metil**
2. Nombre: **Fenil metil** éter

b)



1. Sustituyentes: **isopropil** y **metil**
2. Nombre: **Isopropil metil** éter

c)



1. Sustituyentes: **ciclopropil** y **metil**
2. Nombre: **Ciclopropil metil** éter

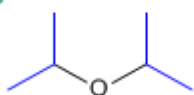
El nombre de los éteres se construye terminando en la palabra éter el nombre de las cadenas que parten del oxígeno. Estas cadenas se nombran como sustituyentes y se ordenan alfabéticamente. Obsérvese el espacio de separación entre las palabras.

d)



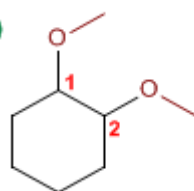
1. Sustituyentes: **etilo** y **propilo**
2. Nombre: **Etil propil** éter

e)



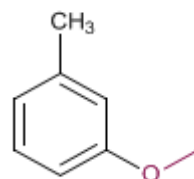
1. Sustituyentes: **isopropilos**
2. Nombre: **Diisopropil** éter

f)



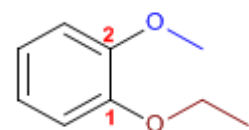
1. Cadena principal: ciclo de seis miembros (ciclohexano)
2. Numeración: otorga localizadores más bajos a sustituyentes
3. Sustituyentes: **metoxidos** en 1,2
4. Nombre: **1,2-Dimetoxiciclohexano**

g)



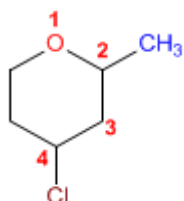
1. Cadena principal: Tolueno
2. Numeración: metilo y metóxido en meta.
3. Sustituyentes: **metoxido**
4. Nombre: **m-Metoxitolueno**

h)



1. Cadena principal: Benceno
2. Numeración: Comienza en el etoxi (antes alfabéticamente)
3. Sustituyentes: **etoxido** en 1 y **metoxido** en 2. (posición meta)
4. Nombre: **m-Etoximetoxibenceno**

i)



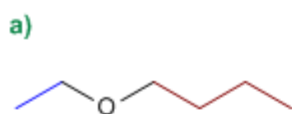
1. Cadena principal: ciclo de 6 miembros (oxaciclohexano)
2. Numeración: comienza en el oxígeno, prosigue a la derecha para otorgar a los sustituyentes los menores localizadores.
3. Sustituyentes: **cloro** y **metilo**
4. Nombre: **4-Cloro-2-metiloxa**ciclohexano

Nomenclatura de Éteres - Problema 0.2

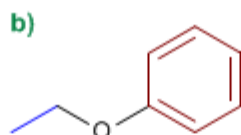
Dibuja las estructuras de los siguientes éteres:

- | | |
|--------------------------|----------------------------------|
| a) Butil etil éter | k) 2-Clorofenil fenil éter |
| b) Etil fenil éter | l) tert-butil isopropil éter |
| c) Difenil éter | m) 2-Metoxi-3-fenilbutan-1-ol |
| d) Divinil éter | n) Dietil éter |
| e) Isopropoxibutano | o) m-Etoxifenol |
| f) Bencil fenil éter | p) 2,3-Dimetiloxaciclopropano |
| g) Metoxiciclohexano | q) 3-Metoxioxaciclohexano |
| h) 4-Metoxipent-2-eno | r) 2-Etil-3-metiloxaciclopentano |
| i) 4-Etoxibut-1-ino | s) Ciclohexil ciclopropil éter |
| j) Ciclohexil fenil éter | t) 2-Metoxipentano |

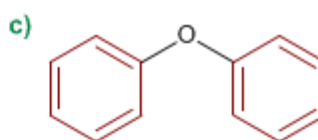
Solución



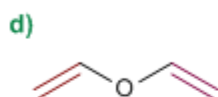
Butil etil éter



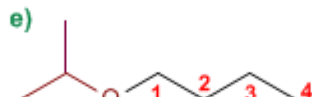
Etil fenil éter



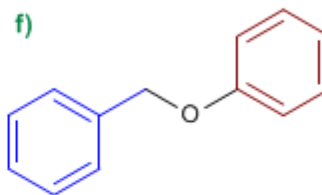
Difenil éter



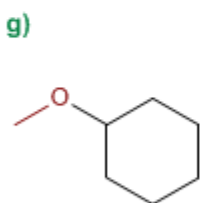
Divinil éter



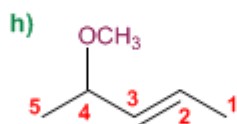
1-Isopropoxibutano



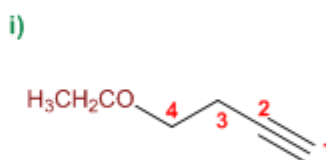
Bencil fenil éter



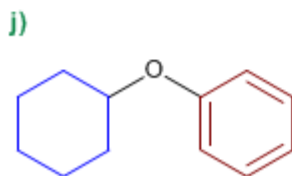
Metoxiciclohexano



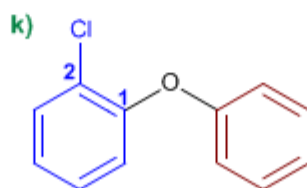
4-Metoxipent-2-eno



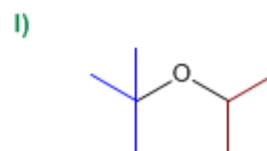
4-Etoxibut-1-ino



Ciclohexil fenil éter

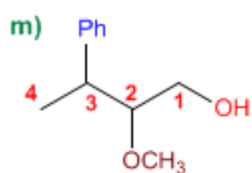


2-Clorofenil fenil éter

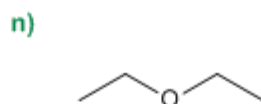


tert-butil isopropil éter

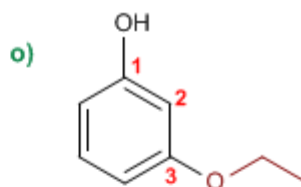
Los grupos alcóxido (metóxido, etóxido....) se ordenan alfabéticamente con los demás sustituyentes de la molécula y no tienen ninguna preferencia sobre ellos



2-Metoxi-3-fenilbutan-1-ol



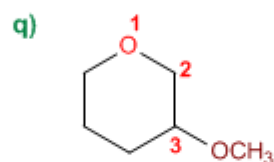
Dietil éter



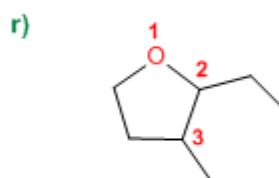
m-Etoxifenol



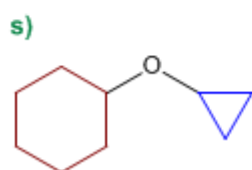
2,3-Dimetiloxaciclopropano



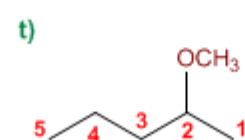
3-Metoxioxaciclohexano



2-Etil-3-metiloxaciclopentano



Ciclohexil ciclopropil éter

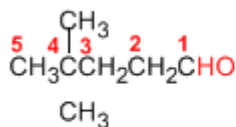


2-Metoxipentano

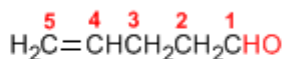
Nomenclatura de Aldehídos y Cetonas

Los aldehídos se nombran reemplazando la terminación **-ano** del alcano correspondiente por **-al**. No es necesario especificar la posición del grupo aldehído, puesto que ocupa el extremo de la cadena (localizador 1).

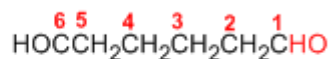
Cuando la cadena contiene dos funciones aldehído se emplea el sufijo **-dial**.



4,4-Dimetilpentanal

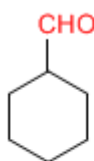


Hex-4-enal

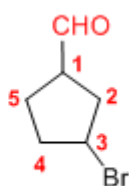


Pentanodial

El grupo **-CHO** unido a un ciclo se llama **-carbaldehído**. La numeración del ciclo se realiza dando localizador 1 al carbono del ciclo que contiene el grupo aldehído.



Ciclohexanocarbaldehído

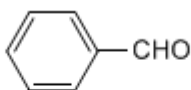


3-Bromociclopentanocarbaldehído

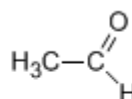
Algunos nombres comunes de aldehídos aceptados por la IUPAC son:



Formaldehído
(Metanal)

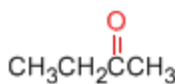


Benzaldehído
(Bencenocarbaldehído)

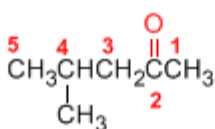


Acetaldehído
(Etanal)

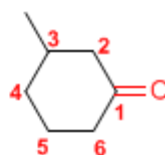
Las cetonas se nombran sustituyendo la terminación **-ano** del alcano con igual longitud de cadena por **-ona**. Se toma como cadena principal la de mayor longitud que contiene el grupo carbonilo y se numera para que éste tome el localizador más bajo.



Butanona

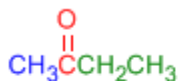


4-Metil-2-pentanona

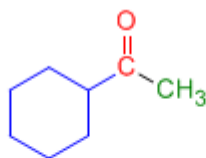


3-Metilciclohexanona

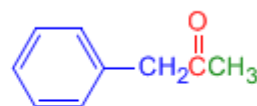
Existe un segundo tipo de nomenclatura para las cetonas, que consiste en nombrar las cadenas como sustituyentes, ordenándolas alfabéticamente y terminando el nombre con la palabra **cetona**.



Etil metil cetona



Ciclohexil metil cetona



Fenil metil cetona

[Siguiente >](#)

[\[Volver\]](#)

Charles Friedel (1832 - 1899)



Origen: Químico frances..

Lugar de nacimiento: Estrasburgo.

Formación: estudió química en la Universidad de Berlín entre 1895 y 1899, consiguiendo el doctorado este año.

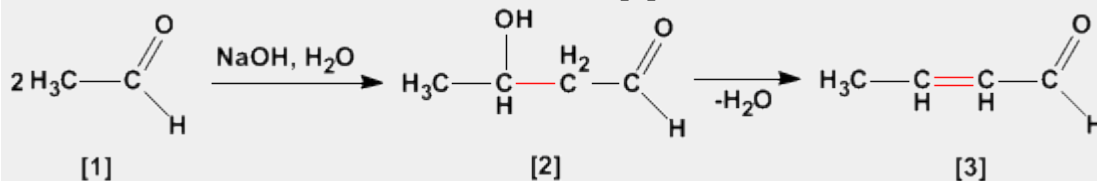
Docencia: Profesor en la Universidad de la Sorbona.

Investigación: Obtuvo el alcohol propílico. En 1877, Friedel y Crafts describieron por primera vez la reacción del benceno con un haloalcano en presencia de un ácido de Lewis. Esta reacción produce la alquilación del benceno y se conoce como alquilación de Friedl-Crafts.

Premio Nobel:

Aldólica (Condensación)

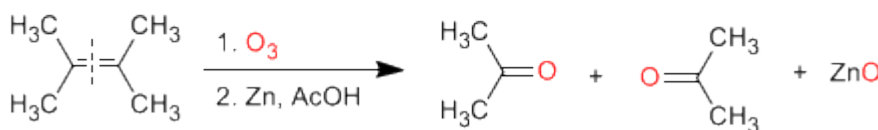
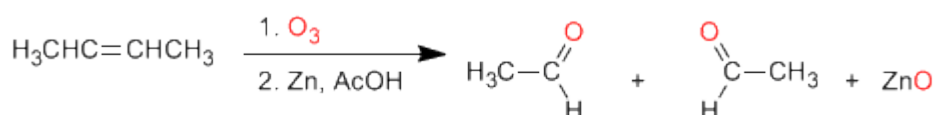
La condensación aldólica es una reacción de aldehídos o cetonas **[1]** que forma 3-hidroxicarbonilos (aldoles) **[2]**. El 3-hidroxialdehído **[2]** bajo condiciones de deshidratación por calentamiento rinde un aldehído alfa,beta-insaturado **[3]**.



Preparación de aldehídos y cetonas

Los aldehídos y cetonas pueden ser preparados por oxidación de alcoholes, ozonólisis de alquenos, hidratación de alquinos y acilación de Friedel-Crafts como métodos de mayor importancia.

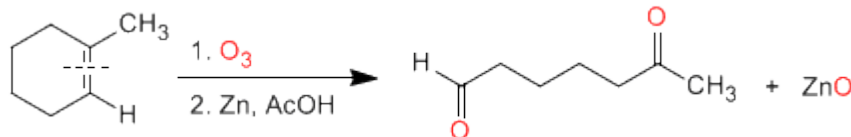
a) **Ozonólisis de alquenos:** Los alquenos rompen con ozono formando aldehídos y/o cetonas. Si el alqueno tiene hidrógenos vinílicos da aldehídos. Si tiene dos cadenas carbonadas forma cetonas.



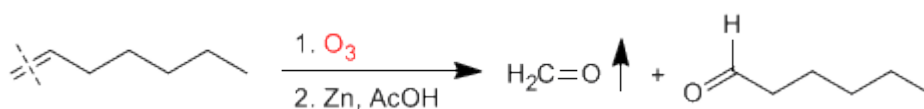
Ozonólisis

Los alquenos simétricos y terminales permiten la preparación de carbonilos mediante ozonólisis

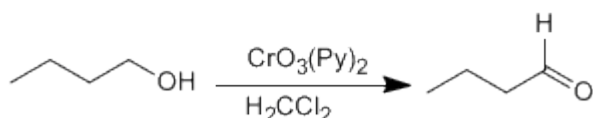
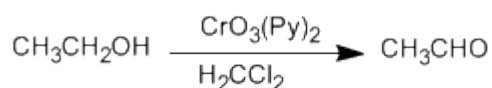
La ozonólisis de alquenos cíclicos produce compuestos dicarbonílicos:



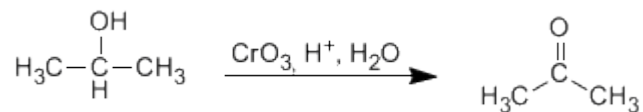
Los alquenos terminales rompen formando metanal, que separa fácilmente de la mezcla por su bajo punto de ebullición.



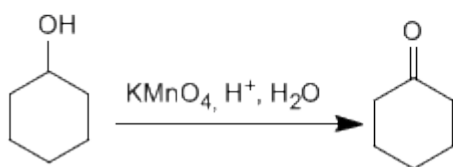
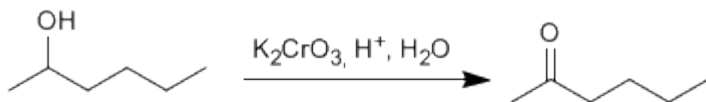
b) **Oxidación de alcoholes:** Los alcoholes primarios y secundarios se oxidan para dar aldehídos y cetonas respectivamente. Deben tomarse precauciones en la oxidación de alcoholes primarios, puesto que sobreoxidan a ácidos carboxílicos en presencia de oxidantes que contengan agua. En estos caso debe trabajarse con reactivos anhidros, como el clorocromato de piridino en diclorometano (PCC), a temperatura ambiente.



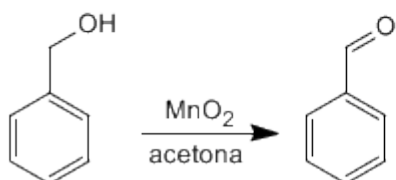
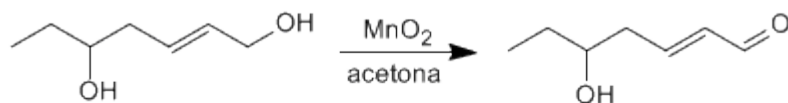
Los alcoholes secundarios dan cetonas por oxidación. Se emplean como oxidantes permanganato, dicromato, trióxido de cromo.



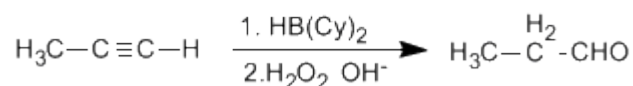
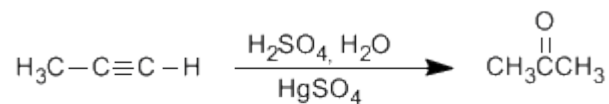
La oxidación supone la pérdida de dos hidrógenos del alcohol. Los alcoholes terciarios no pueden oxidar puesto que carecen de hidrógeno sobre el carbono.



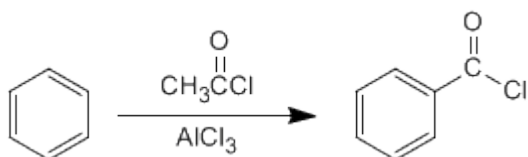
Los alcoholes alílicos y bencílicos se transforman en aldehídos o cetonas por oxidación con dióxido de manganeso en acetona. Esta reacción tiene una elevada selectividad y no oxida alcoholes que no se encuentren en dichas posiciones.



c) **Hidratación de alquinos:** Los alquinos se pueden hidratar Markovnikov, formando cetonas, o bien antiMarkovnikov, para formar aldehídos.



d) **Acilación de Friedel-Crafts:** La introducción de grupos acilo en el benceno permite la preparación de cetonas con cadenas aromáticas.



Otto Paul Hermann Diels (1876 - 1954)



Origen: Químico alemán.

Lugar de nacimiento: Königshütte (hoy Chorzów, Polonia).

Formación: estudió química en la Universidad de Berlín entre 1895 y 1899, consiguiendo el doctorado este año.

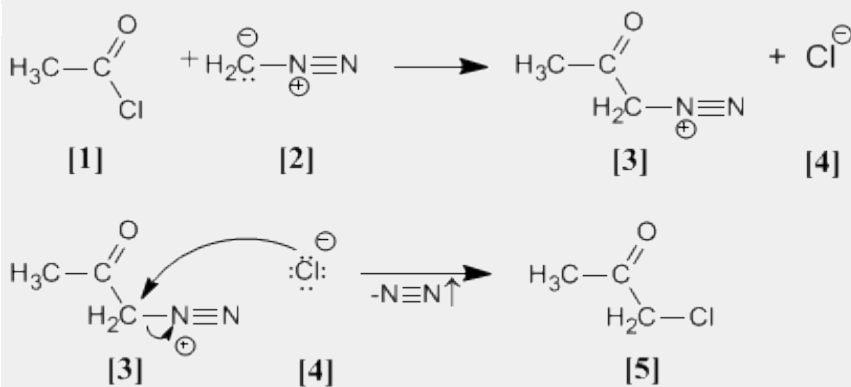
Docencia: profesor y jefe del departamento de química en la Universidad de Berlín. En 1916, tomó el puesto de profesor de Química en la Universidad de Kiel, cargo que no dejó hasta su jubilación en 1945.

Investigación: En 1906 descubrió el anhídrido malónico. Investigó en reacciones de deshidrogenación con selenio. Síntesis de α -dicetonas. Pero su trabajo más importante es la reacción de Diels - Alder.

Premio Nobel: En 1950 recibió el Premio Nobel junto a Kurt Alder

Arndt Eistert (Síntesis)

Cloruro de acetilo [1] se trata con diazometano [2] rindiendo la sal de diazonio [3]. El cloruro [4] producido reacciona con la sal de diazonio para dar la α -clorocetona [5].

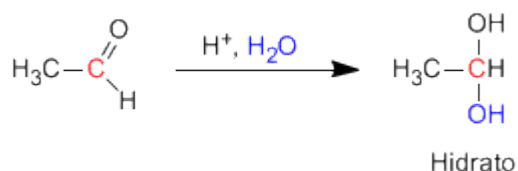


Síntesis de Arndt Eistert

Esta reacción permite transformar haluros de alcanoilo en cetonas halogenadas en su posición alfa.

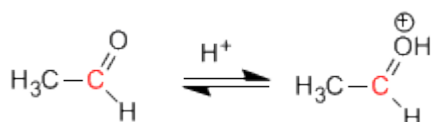
Formación de Hidratos

Los aldehídos y cetonas reaccionan en medio ácido acuoso para formar hidratos. El mecanismo consta de tres etapas. La primera y más rápida consiste en la protonación del oxígeno carbonílico. Esta protonación produce un aumento de la polaridad sobre el carbono y favorece el ataque del nucleófilo. En la segunda etapa el agua ataca al carbono carbonilo, es la etapa lenta del mecanismo. En la tercera etapa se produce la desprotonación del oxígeno formándose el hidrato final.

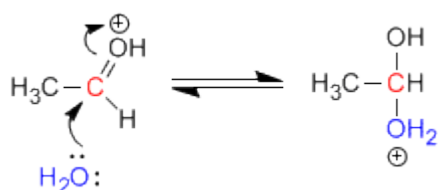


Mecanismo de la reacción

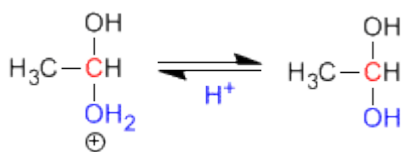
Etapa 1. Protonación del oxígeno carbonílico.



Etapa 2. Ataque nucleófilo del agua al carbonilo protonado.



Etapa 3. Desprotonación del hidrato





Origen: Químico estadounidense.

Lugar de nacimiento: Budapest

Formación: Se doctoró en la Universidad de Budapest en 1949

Docencia: Trabajó en el departamento de química orgánica de la Academia de Ciencias de Hungría y posteriormente en la Universidad de Cleveland.

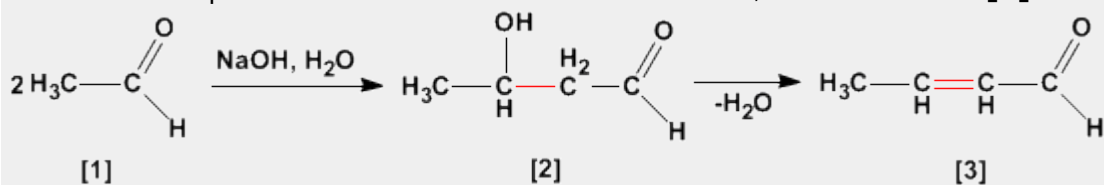
Industria: Trabajó en los laboratorios de la Dow Chemical de Ontario

Investigación: Olah consiguió preparar carbocationes estables utilizando componentes extremadamente ácidos.

Premio Nobel: En 1994 obtuvo el premio Nobel de Química por sus investigaciones sobre los carbocationes

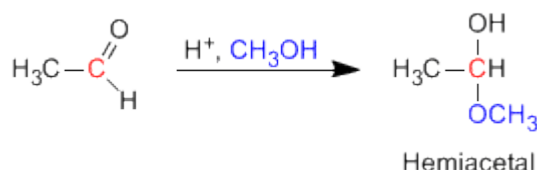
Aldólica (Condensación)

La condensación aldólica es una reacción de aldehídos o cetonas **[1]** que forma 3-hidroxicarbonilos (aldoles) **[2]**. El 3-hidroxialdehído **[2]** bajo condiciones de deshidratación por calentamiento rinde un aldehído alfa,beta-insaturado **[3]**.



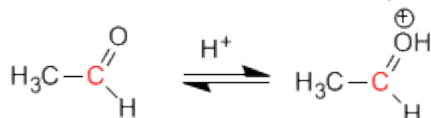
Formación de Hemiacetales

Los hemiacetales se forman por reacción de un equivalente de alcohol con el grupo carbonilo de un aldehído o cetona. Esta reacción se cataliza con ácido y es equivalente a la formación de hidratos.

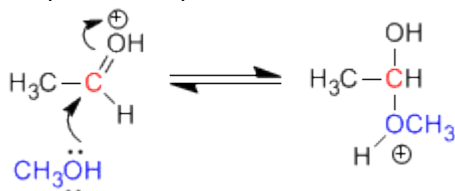


Mecanismo de la reacción:

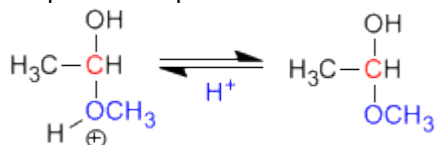
Eta 1. Protonación del oxígeno carbonílico.



Eta 2. Ataque nucleófilo del metanol al carbonilo protonado.



Eta 3. Desprotonación del hemiacetal



Otto Paul Hermann Diels (1876 - 1954)



Origen: Químico alemán.

Lugar de nacimiento: Königshütte (hoy Chorzów, Polonia).

Formación: estudió química en la Universidad de Berlín entre 1895 y 1899, consiguiendo el doctorado este año.

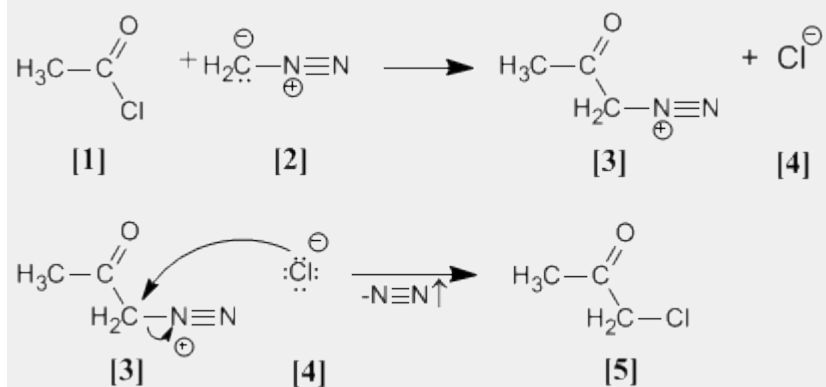
Docencia: profesor y jefe del departamento de química en la Universidad de Berlín. En 1916, tomó el puesto de profesor de Química en la Universidad de Kiel, cargo que no dejó hasta su jubilación en 1945.

Investigación: En 1906 descubrió el anhídrido malónico. Investigó en reacciones de deshidrogenación con selenio. Síntesis de α -dicetonas. Pero su trabajo más importante es la reacción de Diels - Alder.

Premio Nobel: En 1950 recibió el Premio Nobel junto a Kurt Alder

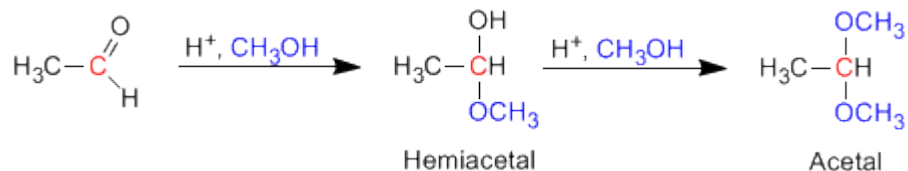
Arndt Eistert (Síntesis)

Cloruro de acetilo **[1]** se trata con diazometano **[2]** rindiendo la sal de diazonio **[3]**. El cloruro **[4]** producido reacciona con la sal de diazonio para dar la α -clorocetona **[5]**.



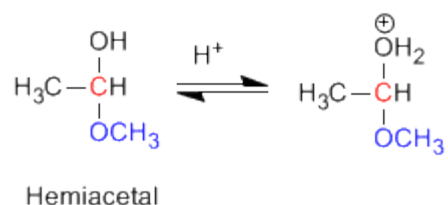
Formación de Acetales

Los aldehídos y cetonas reaccionan con alcoholes bajo condiciones de catálisis ácida, formando en una primera etapa hemiacetales, que posteriormene evolucionan por reacción con un segundo equivalente de alcohol a acetales.

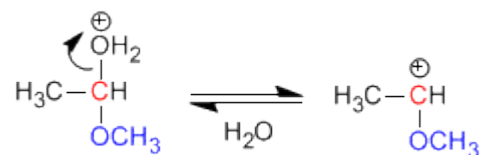


Mecanismo para la formación de acetales

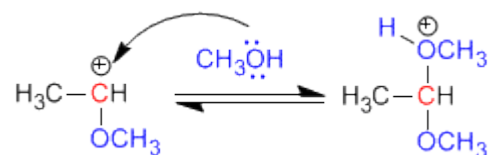
Etapa 1. Protonación del grupo hidroxilo



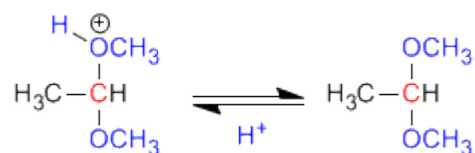
Etapa 2. Pérdida de agua.



Etapa 3. Ataque del alcohol al carbocatión



Etapa 4. Desprotonación del acetal



Otto Paul Hermann Diels (1876 - 1954)



Origen: Químico alemán.

Lugar de nacimiento: Königshütte (hoy Chorzów, Polonia).

Formación: estudió química en la Universidad de Berlín entre 1895 y 1899, consiguiendo el doctorado este año.

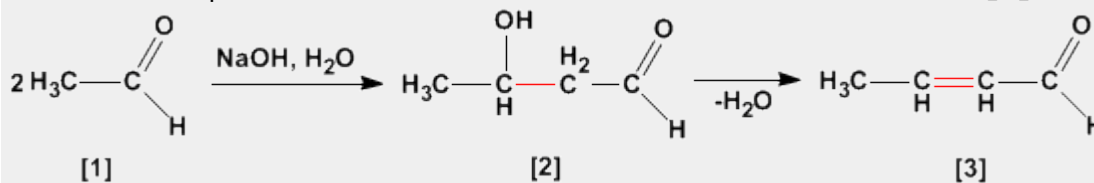
Docencia: profesor y jefe del departamento de química en la Universidad de Berlín. En 1916, tomó el puesto de profesor de Química en la Universidad de Kiel, cargo que no dejó hasta su jubilación en 1945.

Investigación: En 1906 descubrió el anhídrido malónico. Investigó en reacciones de deshidrogenación con selenio. Síntesis de α -dicetonas. Pero su trabajo más importante es la reacción de Diels - Alder.

Premio Nobel: En 1950 recibió el Premio Nobel junto a Kurt Alder

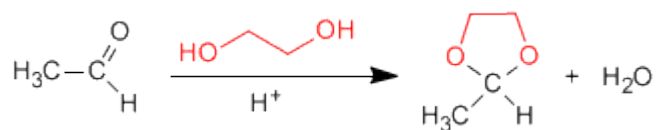
Aldólica (Condensación)

La condensación aldólica es una reacción de aldehídos o cetonas **[1]** que forma 3-hidroxicarbonilos (aldoles) **[2]**. El 3-hidroxialdehído **[2]** bajo condiciones de deshidratación por calentamiento rinde un aldehído alfa,beta-insaturado **[3]**.



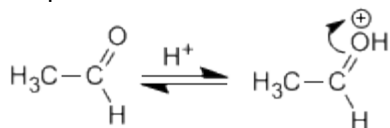
Formación de acetales cíclicos

Los 1,2- y 1,3-dioles reaccionan con aldehídos y cetonas formando acetales cíclicos. Los equilibrios se desplazan hacia el producto final eliminando el agua formada por destilación azeotrópica con benceno o tolueno.

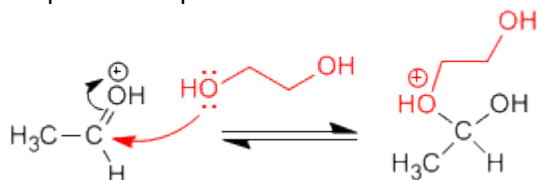


Mecanismo para la formación de acetales cíclicos:

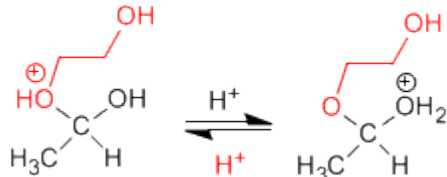
Etapa 1. Protonación del carbonilo



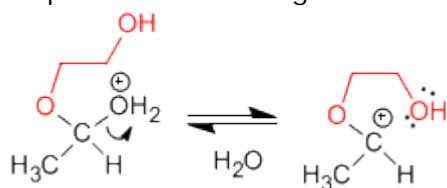
Etapa 2. Ataque nucleófilo del diol al carbonilo.



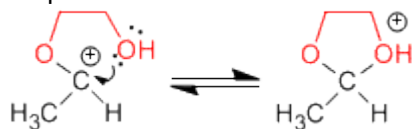
Etapa 3. Equilibrio ácido base entre el éter y el alcohol



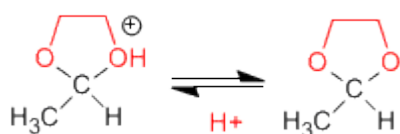
Etapa 4. Pérdida de agua



Etapa 5. Ciclación



Etapa 6. Desprotonación del acetal cíclico



Kurt Alder (1902 - 1958)



Origen: Químico alemán.

Lugar de nacimiento: Königshütte (hoy Chorzów, Polonia).

Formación: estudió en la Universidad de Kiel. Bajo la supervisión del químico alemán Otto Diels, su jefe e instructor en Kiel.

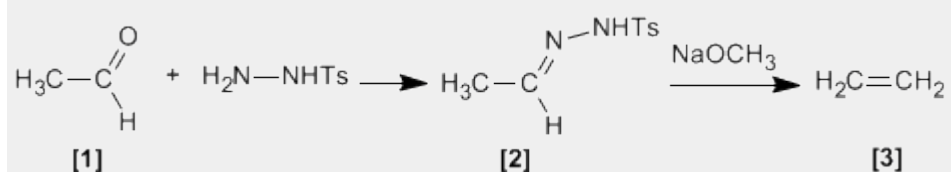
Docencia: Alder ejerció como profesor de química en las universidades de Kiel y Colonia.

Investigación: Alder se especializó en la síntesis diénica (conocida más tarde como la reacción Diels - Alder) que consiste fundamentalmente en el análisis y formación de compuestos orgánicos complejos. Ya en 1928 ambos fueron coautores de un ensayo sobre este proceso.

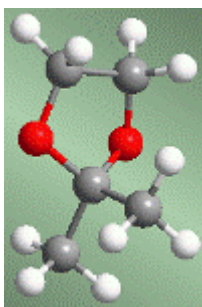
Premio Nobel: En 1950 recibió el Premio Nobel junto a Diels

Bamford Stevens (Reacción)

Tosilhidrazonas [2] de aldehídos o cetonas alifáticos [1] reaccionan con bases fuertes para dar alquenos [3].

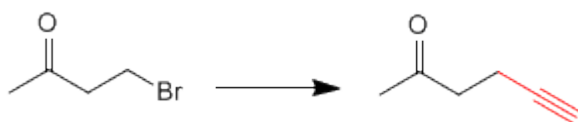


Acetales como grupos protectores

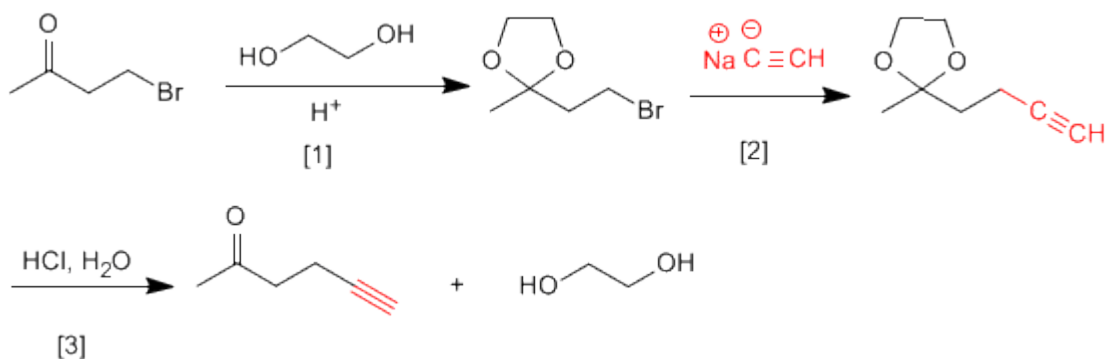


Los acetales pueden emplearse, por su estabilidad, como grupos protectores del carbonilo. El acetal es un éter, muy estable en medios básicos, aunque rompe en presencia de medios ácidos. En muchos procesos de síntesis el grupo carbonilo es incompatible con el reactivo utilizado. En estos casos debe protegerse para evitar que reaccione. La inestabilidad del acetal en medio ácido puede emplearse para desproteger el carbonilo.

Veamos algunos ejemplos:



Esta transformación requiere una sustitución, empleando como nucleófilo un acetiluro de sodio. El nucleófilo puede atacar también al grupo carbonilo, para evitarlo vamos a protegerlo.

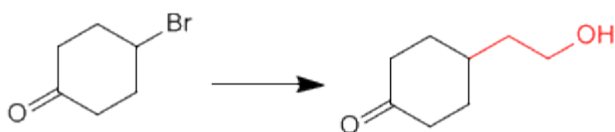


[1] Protección de la cetona.

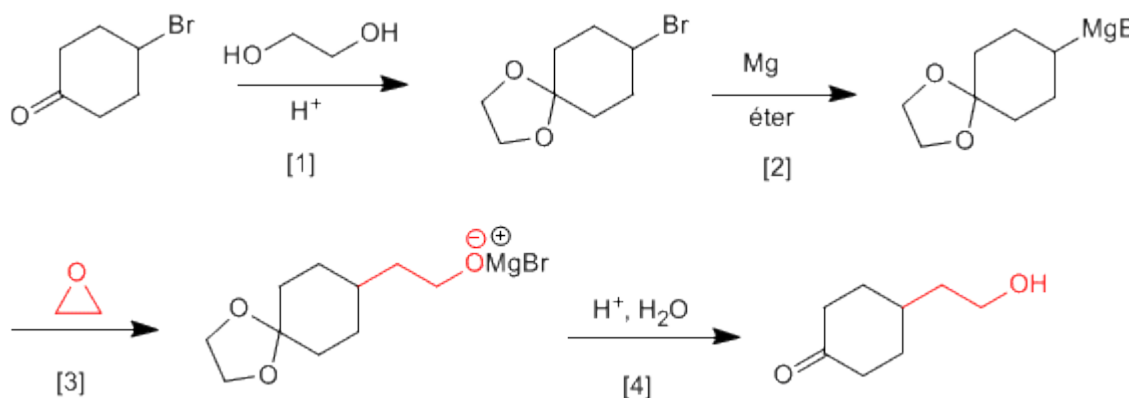
[2] Ataque del acetiluro al carbono del bromo.

[3] Desprotección del carbonilo

Veamos un segundo ejemplo:



Es necesario proteger la cetona antes de formar el organometálico para evitar la dimerización del compuesto.



- [1] Protección de la cetona.
 [2] Formación del magnesiano.
 [3] Apertura del oxaciclopropano.
 [4] Desprotección y protonación del alcóxido.

Otto Paul Hermann Diels (1876 - 1954)



Origen: Químico alemán.

Lugar de nacimiento: Königshütte (hoy Chorzów, Polonia).

Formación: estudió química en la Universidad de Berlín entre 1895 y 1899, consiguiendo el doctorado este año.

Docencia: profesor y jefe del departamento de química en la Universidad de Berlín. En 1916, tomó el puesto de profesor de Química en la Universidad de Kiel, cargo que no dejó hasta su jubilación en 1945.

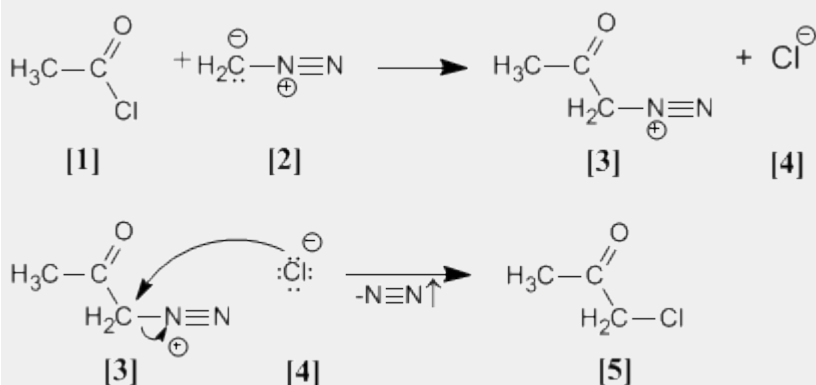
Investigación: En 1906 descubrió el anhídrido malónico.

Investigó en reacciones de deshidrogenación con selenio. Síntesis de α -dicetonas. Pero su trabajo más importante es la reacción de Diels - Alder.

Premio Nobel: En 1950 recibió el Premio Nobel junto a Kurt Alder

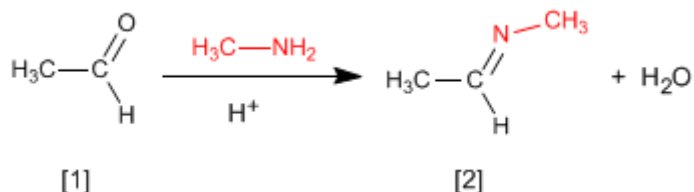
Arndt Eistert (Síntesis)

Cloruro de acetilo **[1]** se trata con diazometano **[2]** rindiendo la sal de diazonio **[3]**. El cloruro **[4]** producido reacciona con la sal de diazonio para dar la α -clorocetona **[5]**.



Formación de Iminas

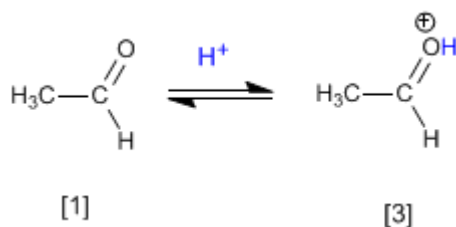
La reacción de aldehídos o cetonas **[1]** con aminas primarias genera iminas **[2]**. La reacción se favorece en un medio ligeramente ácido (pH=4.5).



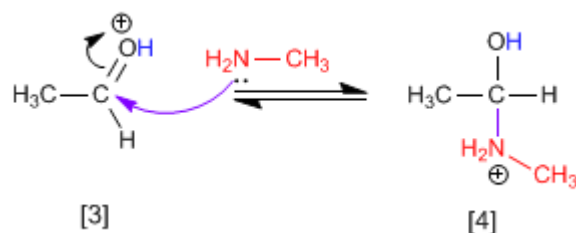
El control del pH es fundamental, puesto que se requiere la protonación del oxígeno del carbonilo para favorecer el ataque nucleófilo.

Mecanismo:

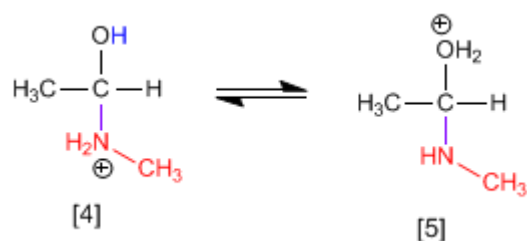
Etapla 1. Protonación del grupo carbonilo que aumenta la polaridad positiva sobre el carbono y favorece el ataque nucleófilo.



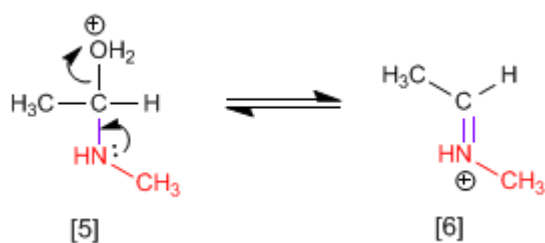
Etapla 2. Ataque nucleófilo de la amina primaria al carbono carbonilo.



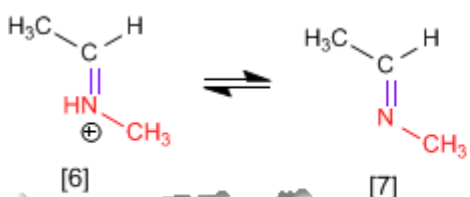
Etapla 3. Protonación del grupo hidroxilo para transformarlo en buen grupo saliente.



Etapla 4. Pérdida de agua y formación de la imina protonada.



Etapa 5. Desprotonación del catión.



George A. Olah (1927 -)



Origen: Químico estadounidense.

Lugar de nacimiento: Budapest

Formación: Se doctoró en la Universidad de Budapest en 1949

Docencia: Trabajó en el departamento de química orgánica de la Academia de Ciencias de Hungría y posteriormente en la Universidad de Cleveland.

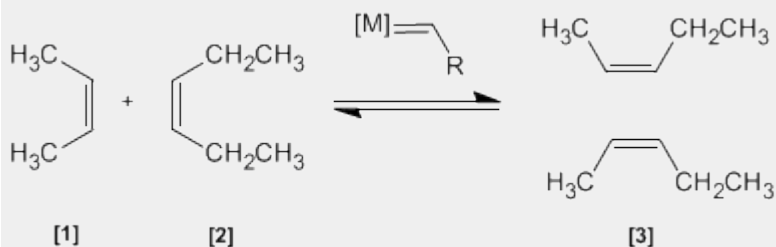
Industria: Trabajó en los laboratorios de la Dow Chemical de Ontario

Investigación: Olah consiguió preparar carbocationes estables utilizando componentes extremadamente ácidos.

Premio Nobel: En 1994 obtuvo el premio Nobel de Química por sus investigaciones sobre los carbocationes

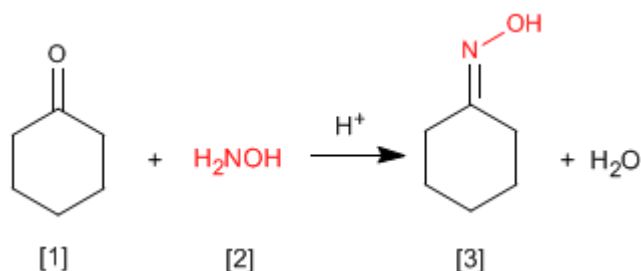
Metátesis de Alquenos

En esta reacción dos alquenos **[1]** y **[2]** son tratados con un metal de transición que actúa como catalizador, dando una mezcla de alquenos **[3]** (incluyendo isómeros Z/E). Este productos se obtiene por intercambio de grupos alquilideno.

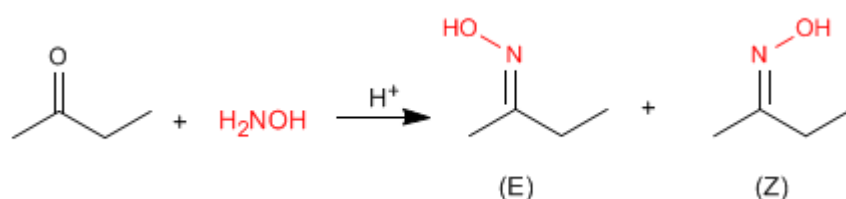


Formación de Oximas

Las oximas [3] se obtienen por reacción de aldehídos o cetonas [1] e hidroxilamina [2] en un medio débilmente ácido. El mecanismo es análogo al de formación de iminas.



Las oximas de aldehídos y cetona asimétricas presentan isomería Z/E dependiendo de la posición del hidroxilo.



Las iminas e hidrazonas (que comentaremos a continuación) también presentan esta característica.

George A. Olah (1927 -)



Origen: Químico estadounidense.

Lugar de nacimiento: Budapest

Formación: Se doctoró en la Universidad de Budapest en 1949

Docencia: Trabajó en el departamento de química orgánica de la Academia de Ciencias de Hungría y posteriormente en la Universidad de Cleveland.

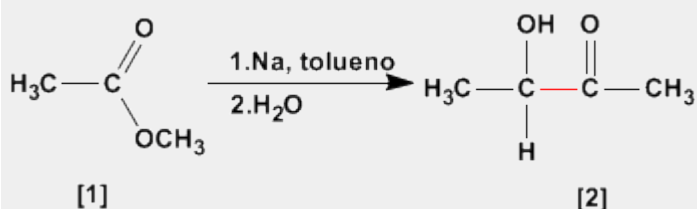
Industria: Trabajó en los laboratorios de la Dow Chemical de Ontario

Investigación: Olah consiguió preparar carbocationes estables utilizando componentes extremadamente ácidos.

Premio Nobel: En 1994 obtuvo el premio Nobel de Química por sus investigaciones sobre los carbocationes

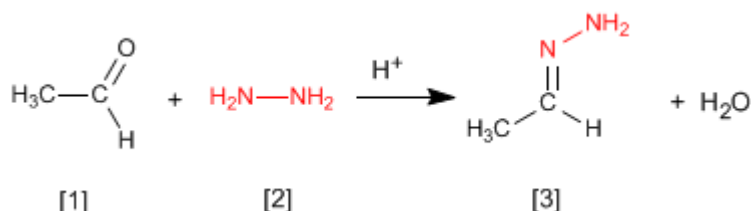
Aciloinica (Condensación)

La condensación aciloinica transforma ésteres [1] en alfa-hidroxicetonas [2]. Esta reacción se realiza con sodio metal en disolvente inerte.

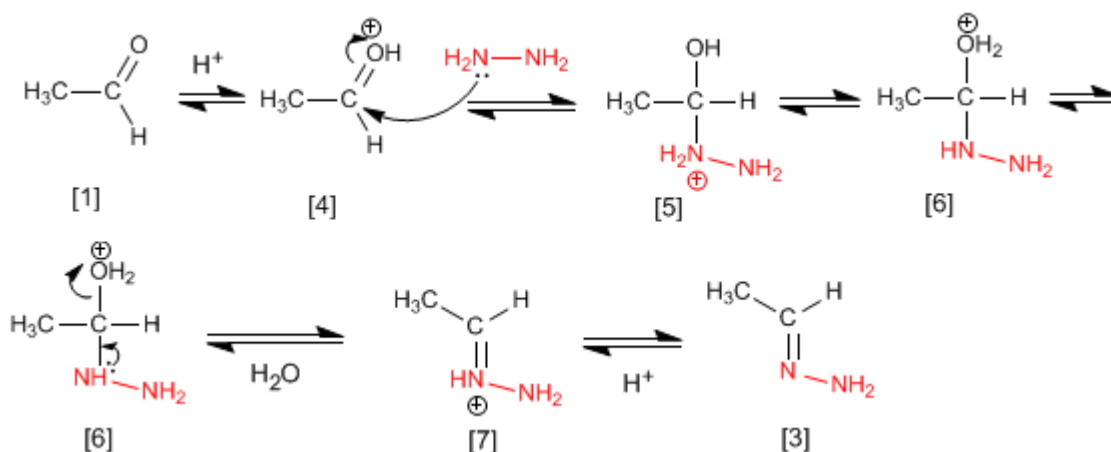


Formación de Hidrazonas

Las hidrazonas [3] se obtienen por reacción de aldehídos o cetonas [1] con hidrazina [2]. Igual que en el caso de las iminas y oximas requiere pH=4.



Aunque el mecanismo es análogo al de formación de iminas, comentaremos de nuevo los pasos.



El etanal [1] se protona formando su ácido conjugado [4]. La importante polaridad del carbono carbonilo de [4] favorece el ataque de la hidrazina [2] para formando el intermedio [5]. El compuesto [5] intercambia un protón entre el nitrógeno y el oxígeno, transformando el grupo hidroxilo en agua (buen grupo saliente). El intermedio [6] pierde una molécula de agua transformándose en [7], cuya desprotonación da la hidrazona final [3].

Kurt Alder (1902 - 1958)



Origen: Químico alemán.

Lugar de nacimiento: Königshütte (hoy Chorzów, Polonia).

Formación: estudió en la Universidad de Kiel. Bajo la supervisión del químico alemán Otto Diels, su jefe e instructor en Kiel.

Docencia: Alder ejerció como profesor de química en las universidades de Kiel y Colonia.

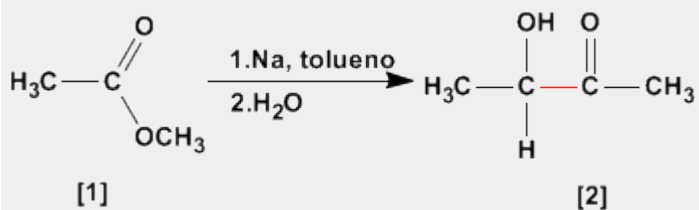
Investigación: Alder se especializó en la síntesis diénica (conocida más tarde como la reacción Diels - Alder) que consiste fundamentalmente en el análisis y formación de compuestos orgánicos complejos.

Ya en 1928 ambos fueron coautores de un ensayo sobre este proceso.

Premio Nobel: En 1950 recibió el Premio Nobel junto a Diels

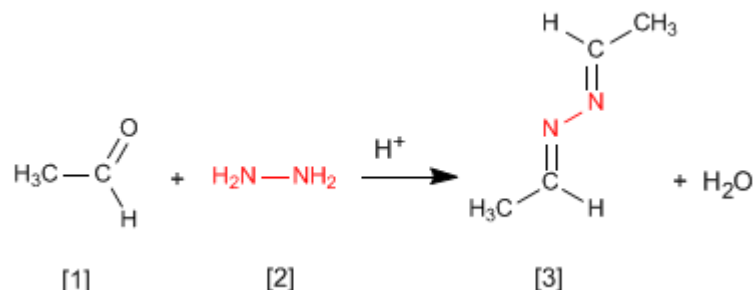
Aciloínica (Condensación)

La condensación aciloínica transforma esteres [1] en alfa-hidroxicetonas [2]. Esta reacción se realiza con sodio metal en disolvente inerte.



Formación de Azinas

La hidrazina [2] reacciona con dos moléculas de aldehído [1] para formar azinas [3].



El mecanismo es análogo al de formación de iminas, oximas e hidrazonas.

George A. Olah (1927 -)



Origen: Químico estadounidense.

Lugar de nacimiento: Budapest

Formación: Se doctoró en la Universidad de Budapest en 1949

Docencia: Trabajó en el departamento de química orgánica de la Academia de Ciencias de Hungría y posteriormente en la

Universidad de Cleveland.

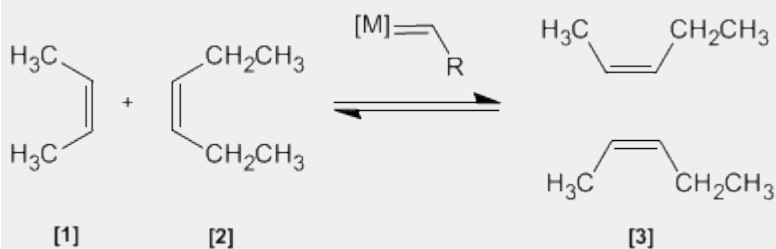
Industria: Trabajó en los laboratorios de la Dow Chemical de Ontario

Investigación: Olah consiguió preparar carbocationes estables utilizando componentes extremadamente ácidos.

Premio Nobel: En 1994 obtuvo el premio Nobel de Química por sus investigaciones sobre los carbocationes

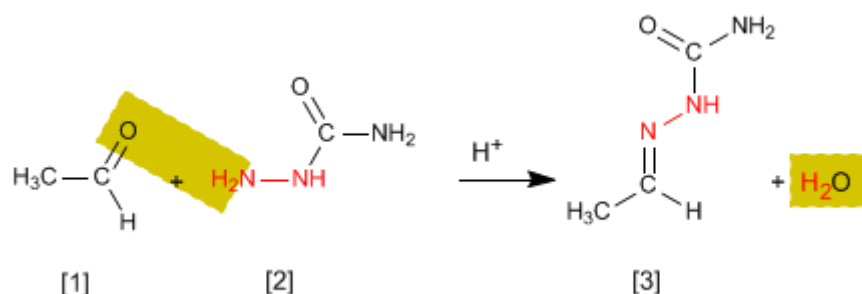
Metátesis de Alquenos

En esta reacción dos alquenos [1] y [2] son tratados con un metal de transición que actúa como catalizador, dando una mezcla de alquenos [3] (incluyendo isómeros Z/E). Este producto se obtiene por intercambio de grupos alquilideno.



Formación de Semicarbazonas

Las semicarbazonas [3] se obtienen por reacción de aldehídos o cetonas [1] con semicarbazida [2]. Veamos un ejemplo:



El mecanismo es análogo al de formación de iminas, oximas e hidrazonas.

Charles Friedel (1832 - 1899)



Origen: Químico frances..

Lugar de nacimiento: Estrasburgo.

Formación: estudió química en la Universidad de Berlín entre 1895 y 1899, consiguiendo el doctorado este año.

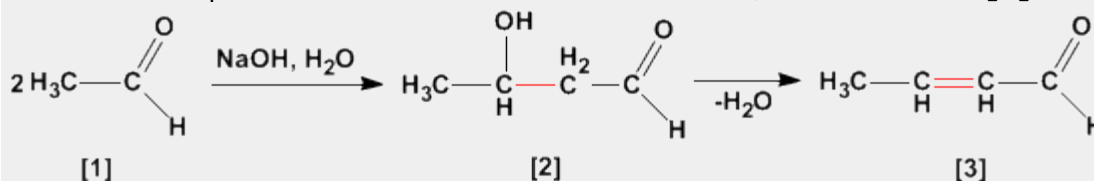
Docencia: Profesor en la Universidad de la Sorbona.

Investigación: Obtuvo el alcohol propílico. En 1877, Friedel y Crafts describieron por primera vez la reacción del benceno con un haloalcano en presencia de un ácido de Lewis. Esta reacción produce la alquilación del benceno y se conoce como alquilación de Friedl-Crafts.

Premio Nobel:

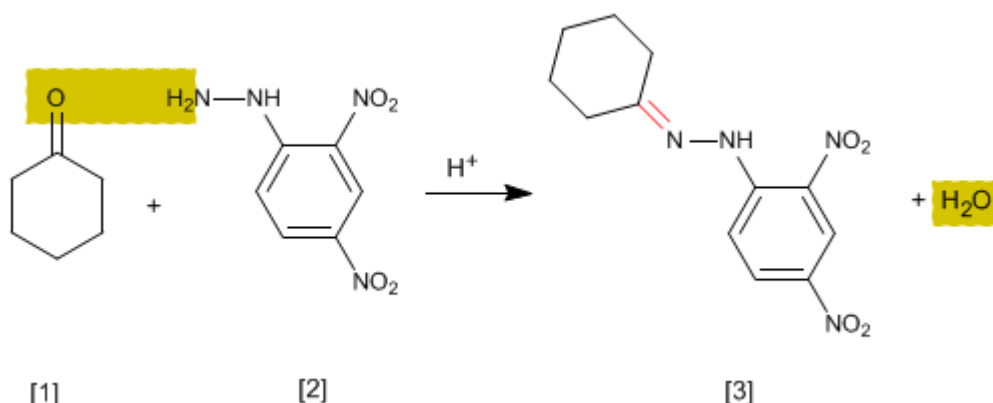
Aldólica (Condensación)

La condensación aldólica es una reacción de aldehídos o cetonas [1] que forma 3-hidroxicarbonilos (aldoles) [2]. El 3-hidroxialdehído [2] bajo condiciones de deshidratación por calentamiento rinde un aldehído alfa,beta-insaturado [3].



Ensayo de la 2,4-Dinitrofenilhidrazina

Se trata de un ensayo analítico específico de aldehídos y cetonas. Los carbonilos **[1]** reaccionan con 2,4-Dinitrofenilhidrazina **[2]** formando fenilhidrazonas **[3]** que precipitan de color amarillo. La aparición de precipitado es un indicador de la presencia de carbonilos en el medio.



El mecanismo de la reacción es análogo al de formación de iminas.

Kurt Alder (1902 - 1958)



Origen: Químico alemán.

Lugar de nacimiento: Königshütte (hoy Chorzów, Polonia).

Formación: estudió en la Universidad de Kiel. Bajo la supervisión del químico alemán Otto Diels, su jefe e instructor en Kiel.

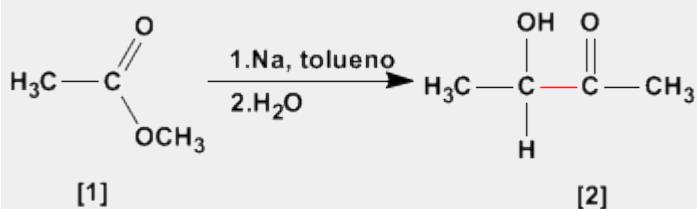
Docencia: Alder ejerció como profesor de química en las universidades de Kiel y Colonia.

Investigación: Alder se especializó en la síntesis diénica (conocida más tarde como la reacción Diels - Alder) que consiste fundamentalmente en el análisis y formación de compuestos orgánicos complejos. Ya en 1928 ambos fueron coautores de un ensayo sobre este proceso.

Premio Nobel: En 1950 recibió el Premio Nobel junto a Diels

Aciloinica (Condensación)

La condensación aciloinica transforma ésteres **[1]** en alfa-hidroxicetonas **[2]**. Esta reacción se realiza con sodio metal en disolvente inerte.



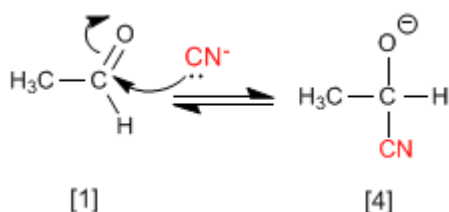
Formación de Cianhidrinas

Las cianhidrinas **[3]** se forman por reacción de aldehídos o cetonas **[1]** con ácido cianhídrico **[2]** y son compuestos que contienen un grupo ciano y un hidroxilo sobre el mismo carbono.

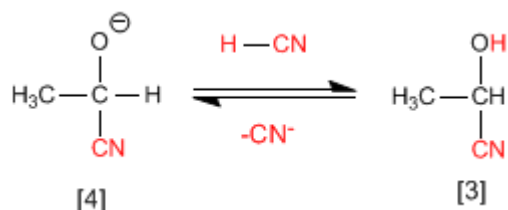


El mecanismo de la reacción transcurre en dos etapas:

Etapas 1. Los iones cianuro actúan como nucleófilos atacando al carbono carbonilo. El ácido cianhídrico es demasiado débil para generar cantidades importantes de cianuro, por ello, se añade cianuro de sodio o potasio al medio, garantizando la cantidad suficiente de cianuro para que la reacción transcurra en buen rendimiento.



Etapas 2. En este paso el ión alcóxido **[4]** se protona arrancando hidrógenos al ácido cianhídrico. En esta etapa se regeneran los iones cianuro.



Kurt Alder (1902 - 1958)



Origen: Químico alemán.

Lugar de nacimiento: Königshütte (hoy Chorzów, Polonia).

Formación: estudió en la Universidad de Kiel. Bajo la supervisión del químico alemán Otto Diels, su jefe e instructor en Kiel.

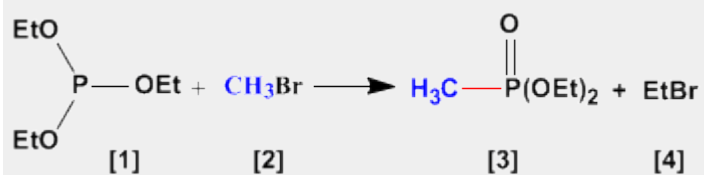
Docencia: Alder ejerció como profesor de química en las universidades de Kiel y Colonia.

Investigación: Alder se especializó en la síntesis diénica (conocida más tarde como la reacción Diels - Alder) que consiste fundamentalmente en el análisis y formación de compuestos orgánicos complejos. Ya en 1928 ambos fueron coautores de un ensayo sobre este proceso.

Premio Nobel: En 1950 recibió el Premio Nobel junto a Diels

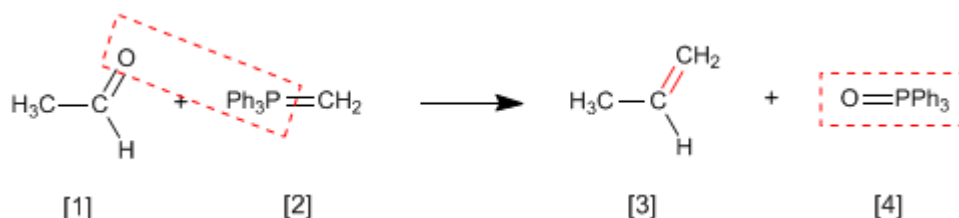
Arbuzov (Reacción)

La reacción de Arbuzov se emplea en la síntesis de fosfonatos **[3]** a partir de fosfitos **[1]**. Los fosfonatos obtenidos en la síntesis de Arbuzov se emplean como materiales de partida en la síntesis de Horner-Wittig.



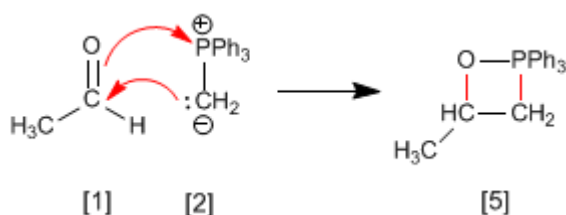
Reacción de Wittig

La reacción de Wittig emplea iluros de fósforo [2] para transformar aldehídos y cetonas [1] en alquenos [3]. Como subproducto se obtiene el óxido de trifenilfosfina [4].

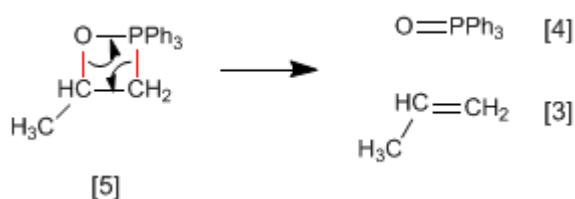


En el mecanismo de la reacción el iluro y el carbonilo se combinan para formar un oxafosfetano que rompe dejando libre el alqueno final.

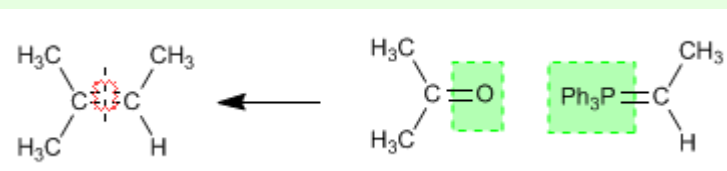
Etapas 1. El etanal y el iluro se combinan formando el fosfetano.



Etapas 2. El fosfetano rompe formando el alqueno y óxido de trifenilfosfina.

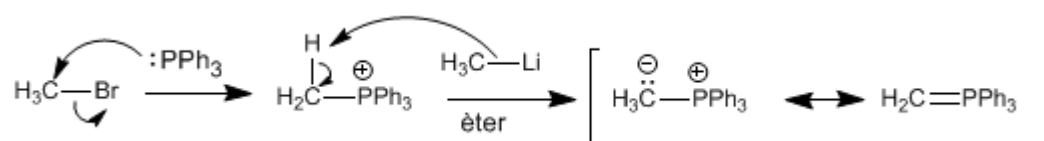


Ejemplo - Obtener mediante Wittig el 2-Metilbut-2-eno



Se rompe el alqueno por el doble enlace y a cada carbono se le agrega el grupo encerrado en verde.

Los **iluros de fósforo** se preparan mediante reacción de haloalcanos y trifenilfosfina, seguido de desprotonación del carbono con base fuerte (organometálicos de litio).



Charles Friedel (1832 - 1899)



Origen: Químico frances..

Lugar de nacimiento: Estrasburgo.

Formación: estudió química en la Universidad de Berlín entre 1895 y 1899, consiguiendo el doctorado este año.

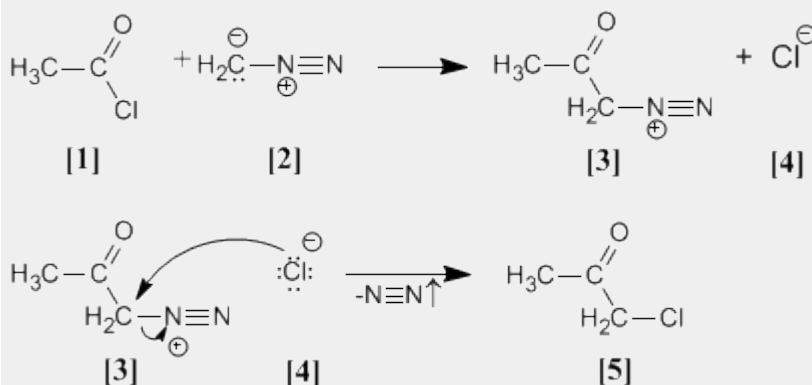
Docencia: Profesor en la Universidad de la Sorbona.

Investigación: Obtuvo el alcohol propílico. En 1877, Friedel y Crafts describieron por primera vez la reacción del benceno con un haloalcano en presencia de un ácido de Lewis. Esta reacción produce la alquilación del benceno y se conoce como alquilación de Friedl-Crafts.

Premio Nobel:

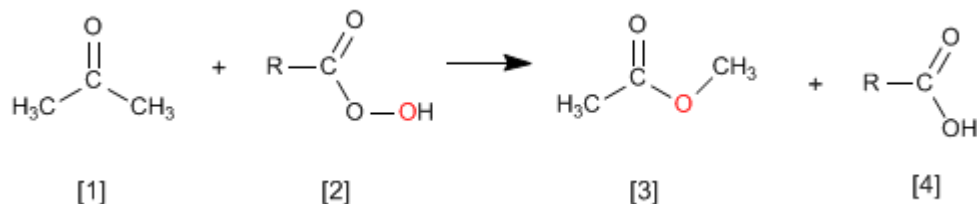
Arndt Eistert (Síntesis)

Cloruro de acetilo **[1]** se trata con diazometano **[2]** rindiendo la sal de diazonio **[3]**. El cloruro **[4]** producido reacciona con la sal de diazonio para dar la α-clorocetona **[5]**.

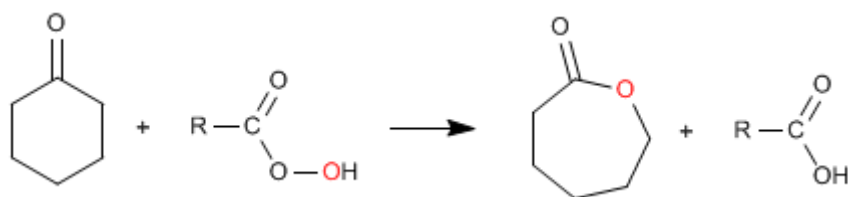


Oxidación de Baeyer Villiger

La reacción de cetonas **[1]** con perácidos **[2]** produce ésteres **[3]**. El oxígeno del perácido se inserta entre el carbono carbonilo y el carbono alfa de la cetona. Esta reacción fue descrita por Adolf von Baeyer y Victor Villiger in 1899.

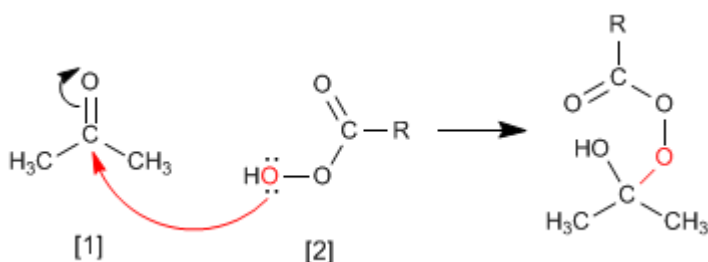


A partir de cetonas cíclicas se obtienen ésteres cíclicos (lactonas)

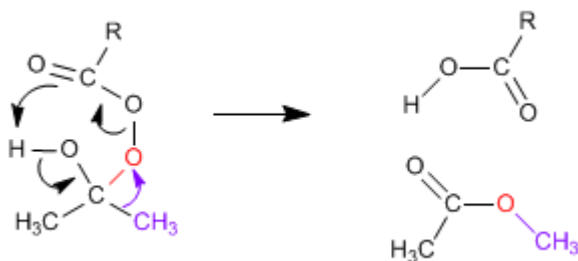


El mecanismo de Baeyer Villiger comienza con el ataque nucleófilo del perácido sobre el carbonilo, seguido de la migración del sustituyente desde el grupo carbonilo al oxígeno del perácido.

Etapas 1. Adición del perácido al carbonilo

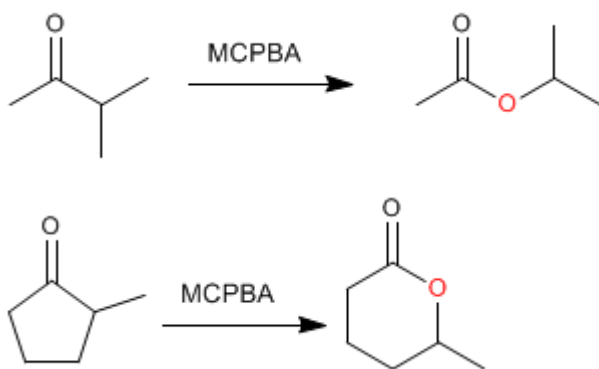


Etapas 2. Migración del sustituyente desde carbono carbonilo hacia el oxígeno (rojo)

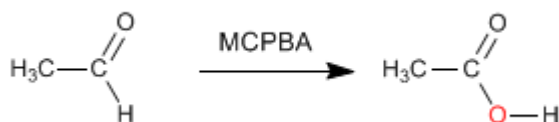


Cuando la cetona tiene dos sustituyentes diferentes migra mejor el más sustituido. Existe un orden de migración que nos ayuda a decidir que sustituyente pasa a unirse al oxígeno del perácido.

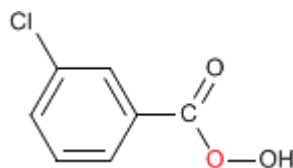
Orden de migración: H > carbono terciario > ciclohexilo > carbono secundario » fenilo > carbono primario > metilo



Como puede observarse en el orden de migración, el grupo que mejor migra, por su pequeño tamaño, es el hidrógeno, por ello, al tratar aldehídos con perácidos se produce la migración del hidrógeno formándose ácidos carboxílicos.



El **MCPBA** (Ácido meta-cloroperoxibenzoico) es un perácido ampliamente utilizado en la epoxidación de alquenos y también en Baeyer-Villger. La fórmula del MCPBA se muestra a continuación.



Charles Friedel (1832 - 1899)



Origen: Químico frances..

Lugar de nacimiento: Estrasburgo.

Formación: estudió química en la Universidad de Berlín entre 1895 y 1899, consiguiendo el doctorado este año.

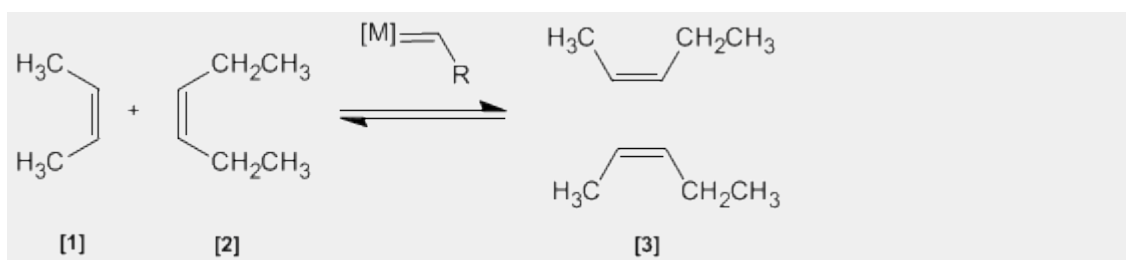
Docencia: Profesor en la Universidad de la Sorbona.

Investigación: Obtuvo el alcohol propílico. En 1877, Friedel y Crafts describieron por primera vez la reacción del benceno con un haloalcano en presencia de un ácido de Lewis. Esta reacción produce la alquilación del benceno y se conoce como alquilación de Friedl-Crafts.

Premio Nobel:

Metátesis de Alquenos

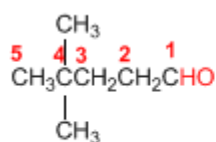
En esta reacción dos alquenos **[1]** y **[2]** son tratados con un metal de transición que actúa como catalizador, dando una mezcla de alquenos **[3]** (incluyendo isómeros Z/E). Este productos se obtiene por intercambio de grupos alquilideno.



Nomenclatura de Aldehídos y Cetonas - Reglas IUPAC

Regla 1. Los aldehídos se nombran reemplazando la terminación **-ano** del alcano correspondiente por **-al**. No es necesario especificar la posición del grupo aldehído, puesto que ocupa el extremo de la cadena (localizador 1).

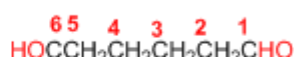
Cuando la cadena contiene dos funciones aldehído se emplea el sufijo **-dial**.



4,4-Dimetilpentanal

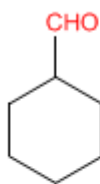


Hex-4-enal

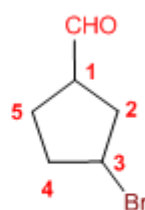


Hexanodial

Regla 2. El grupo **-CHO** se denomina **-carbaldehído**. Este tipo de nomenclatura es muy útil cuando el grupo aldehído va unido a un ciclo. La numeración del ciclo se realiza dando localizador 1 al carbono del ciclo que contiene el grupo aldehído.

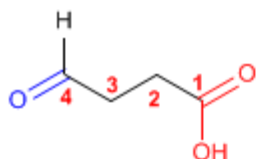


Ciclohexanocarbaldehído

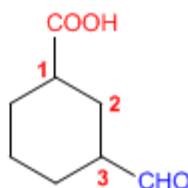


3-Bromociclopentanocarbaldehído

Regla 3. Cuando en la molécula existe un grupo prioritario al aldehído, este pasa a ser un sustituyente que se nombra como oxo- o formil-.



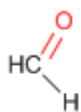
Ácido 4-oxobutanoico



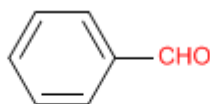
Ácido 3-formilciclohexanocarboxílico

Tanto **-carbaldehído** como **formil-** son nomenclaturas que incluyen el carbono del grupo carbonilo. **-carbaldehído** se emplea cuando el aldehído es grupo funcional, mientras que **formil-** se usa cuando actúa de sustituyente.

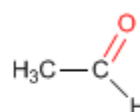
Regla 4. Algunos nombres comunes de aldehídos aceptados por la IUPAC son:



Formaldehído
(Metanal)

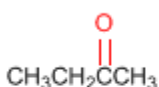


Benzaldehído
(Benceno**carbaldehído**)

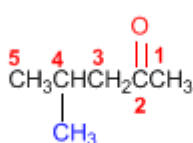


Acetaldehído
(Etanal)

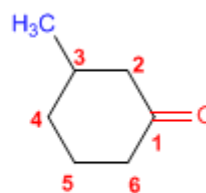
Regla 5. Las cetonas se nombran sustituyendo la terminación **-ano** del alcano con igual longitud de cadena por **-ona**. Se toma como cadena principal la de mayor longitud que contiene el grupo carbonilo y se numera para que éste tome el localizador más bajo.



Butan**ona**

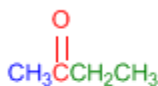


4-Metil-2-pentan**ona**

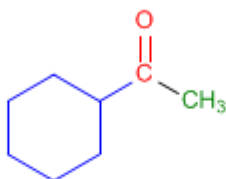


3-Metilciclohexan**ona**

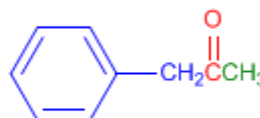
Regla 6. Existe un segundo tipo de nomenclatura para las cetonas, que consiste en nombrar las cadenas como sustituyentes, ordenándolas alfabéticamente y terminando el nombre con la palabra cetona.



Etil metil **cetona**

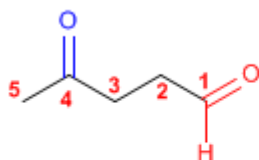


Ciclohexil metil **cetona**

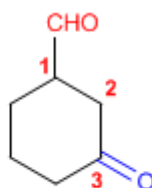


Fenil metil **cetona**

Regla 7. Cuando la cetona no es el grupo funcional de la molécula pasa a llamarse **OXO-**.



4-Oxopentan**al**

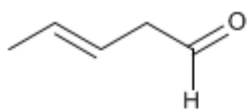


3-Oxociclohexano**carbaldehído**

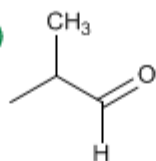
Nomenclatura de Aldehídos y Cetonas - Problema 9.1

Nombra los siguientes aldehídos y cetonas:

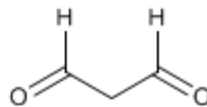
a)



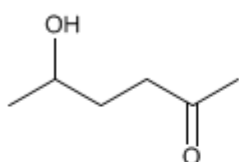
b)



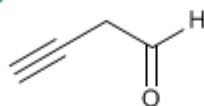
c)



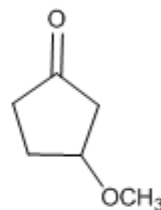
d)



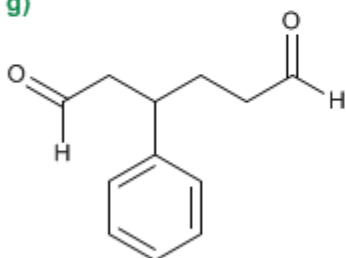
e)



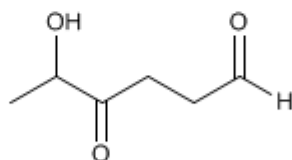
f)



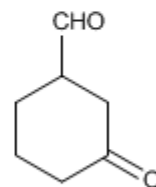
g)



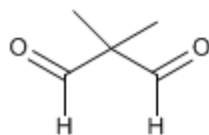
h)



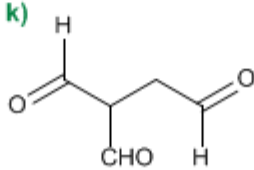
i)



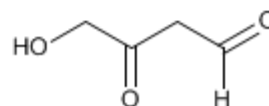
j)



k)

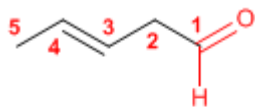


l)

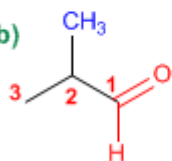


Solución

a)



b)



1. Cadena principal: 5 carbonos (pentano)

2. Numeración: comienza en el aldehído (grupo funcional)

Grupo funcional: aldehído

3. Nombre: Pent-3-enal

1. Cadena principal: 3 carbonos (propano)

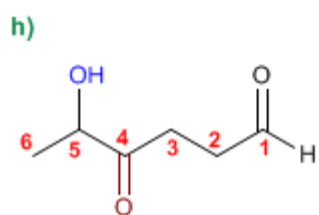
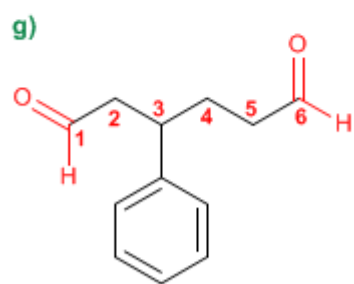
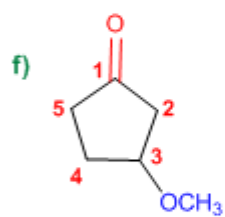
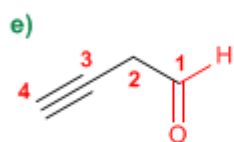
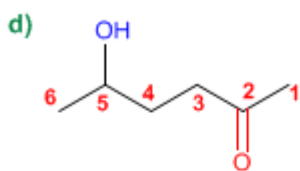
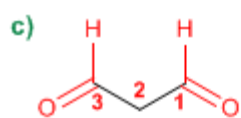
2. Numeración: localizador más bajo al aldehído.

3. Grupo funcional: aldehído

4. Sustituyentes: metilo en 2.

5. Nombre: 2-Metilpropanal

Los aldehídos y cetonas son prioritarios sobre alquenos y alquinos, y se numeran otorgándoles el localizador más bajo



1. Cadena principal: 3 carbonos (propano)
2. Grupo funcional: aldehído (dialdehído)
3. Nombre: Propanodial

1. Cadena principal: 6 carbonos (hexano)
2. Grupo funcional: cetona
3. Numeración: asignar el menor localizador a la cetona
4. Sustituyentes: hidroxí en 5.
5. Nombre: 5-Hidroxihexan-2-ona

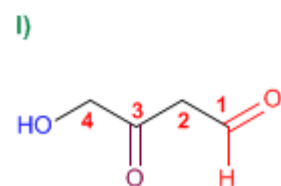
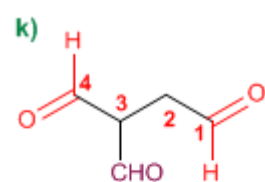
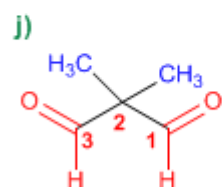
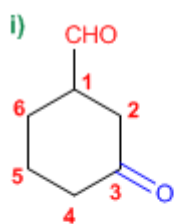
1. Cadena principal: 4 carbonos (butano)
2. Grupo funcional: aldehído
3. Numeración: asignar el menor localizador al aldehído
4. Nombre: But-3-inal

1. Cadena principal: ciclo de 5 miembros (ciclopentano)
2. Grupo funcional: cetona
3. Numeración: comienza en la cetona y prosigue hacia el sustituyente
4. Sustituyentes: metoxi en 3.
5. Nombre: 3-Metoxiciclopentanona

1. Cadena principal: 6 carbonos (hexano)
2. Grupo funcional: aldehído (dialdehído)
3. Numeración: comienza en el extremo que otorga al fenilo el localizador más bajo.
4. Sustituyentes: fenilo en 3.
5. Nombre: 3-Fenilhexanodial

1. Cadena principal: 6 carbonos (hexano)
2. Grupo funcional: aldehído
3. Numeración: asignar el menor localizador al aldehído
4. Sustituyentes: hidroxí en 5 y oxo en 4.
5. Nombre: 5-Hidroxí-4-oxohexanal

Los aldehídos son prioritarios sobre las cetonas que pasan a nombrarse como sustituyentes (oxo-)



1. Cadena principal: ciclo de 6 miembros (ciclohexano)
2. Grupo funcional: aldehído (-carbaldehído)
3. Numeración: menor localizador al grupo -CHO (este no se numera)
4. Sustituyentes: cetona (oxo-) en 3
5. Nombre: 3-Oxociclohexanocarbaldehído

1. Cadena principal: 3 carbonos (propano)
2. Grupo funcional: aldehído (dialdehído)
3. Sustituyentes: metilos en 2,2.
4. Nombre: 2,2-Dimetilpropanodial

1. Cadena principal: 4 carbonos (butano)
2. Grupo funcional: aldehído
3. Sustituyentes: formil en 3
4. Nombre: 3-Formilbutanodial

1. Cadena principal: 4 carbonos (butano)
2. Grupo funcional: aldehído
3. Numeración: asignar el menor localizador al aldehído
4. Sustituyentes: hidroxil en 4 y oxo en 3.
5. Nombre: 4-Hidroxil-3-oxobutanal

Nomenclatura de Aldehídos y Cetonas - Problema 9.2

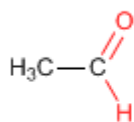
PRINT EMAIL

Dibuja la estructura de los siguientes aldehídos y cetonas:

- | | |
|---|----------------------------------|
| a) Etanal (acetaldehído) | g) 2,5-Dioxooctanodial |
| b) 3-Metilbutanal | h) 1,3-Ciclohexanodiona |
| c) Benzaldehído | i) 3-Metil-3-pental |
| d) 4-Hidroxiciclohexanocarbaldehído | j) 3-Oxobutanal |
| e) 3-Hidroxi-4-metil-5-oxociclohexanocarbaldehído | k) 3-Hidroxiciclopentanona |
| f) 2-Metil-2,5-octanodiona | l) 4-Etoxi-5-fenil-3-oxoheptanal |

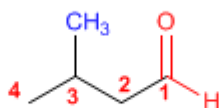
Solución

a)



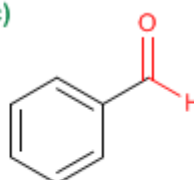
Etanal (acetaldehído)

b)

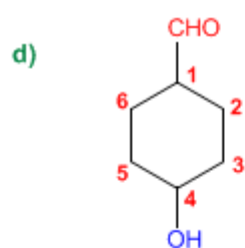


3-Metilbutanal

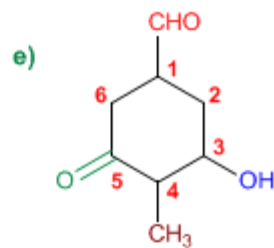
c)



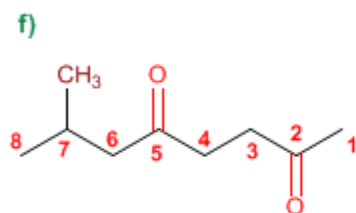
Benzaldehído



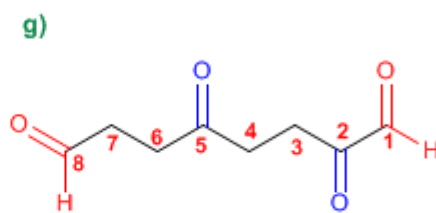
4-Hidroxiciclohexanocarbaldehído



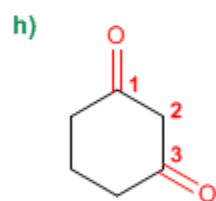
3-Hidroxi-4-metil-5-oxociclohexanocarbaldehído



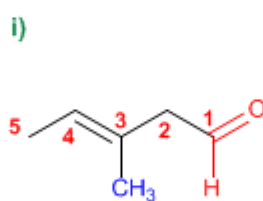
7-Metil-2,5-octanodiona



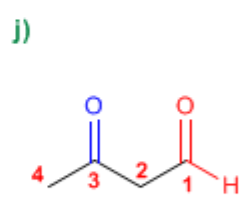
2,5-Dioxooctanal



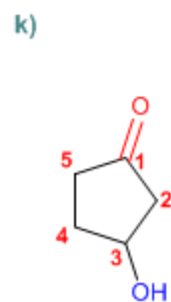
1,3-Ciclohexanodiona



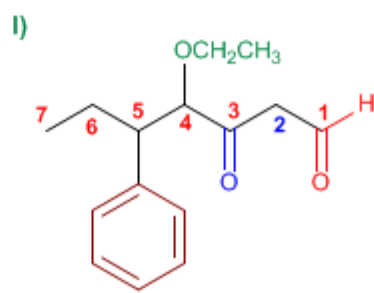
3-Metil-3-pentenal



3-Oxobutanal



3-Hidroxiciclopentanona

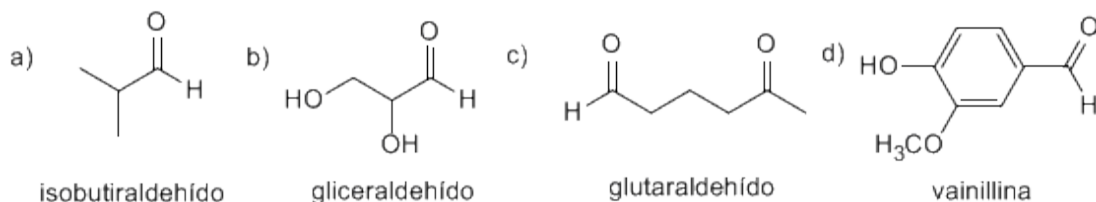


4-Etoxi-5-fenil-3-oxoheptanal

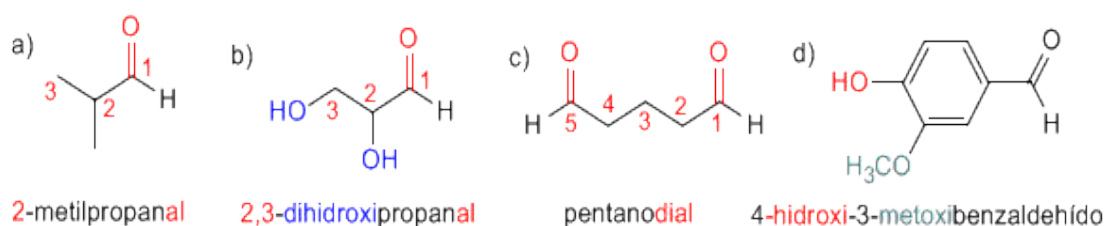
PROBLEMAS RESUELTOS DE ALDEHÍDOS Y CETONAS

Aldehídos y Cetonas: Problema 1

1) A continuación se dan nombres comunes y las fórmulas estructurales de algunos compuestos carbonílicos. Indique el nombre correspondiente según la IUPAC.



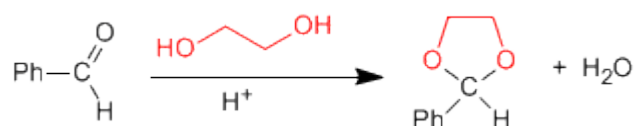
Solución



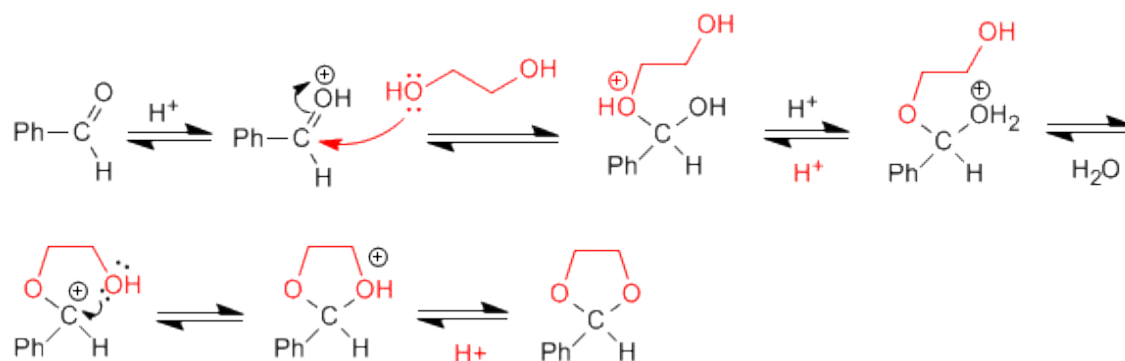
Aldehídos y cetonas: Problema 2

Dibuje la estructura del acetal que se forma cuando el benzaldehído se calienta con 1,2-etanodiol en medio ácido. Escriba un mecanismo detallado que justifique su formación. Describa paso a paso la hidrólisis de este acetal en medio ácido acuoso.

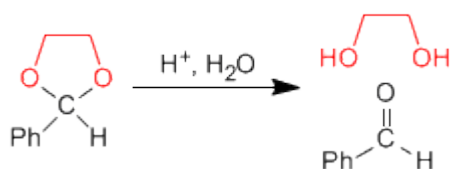
SOLUCIÓN



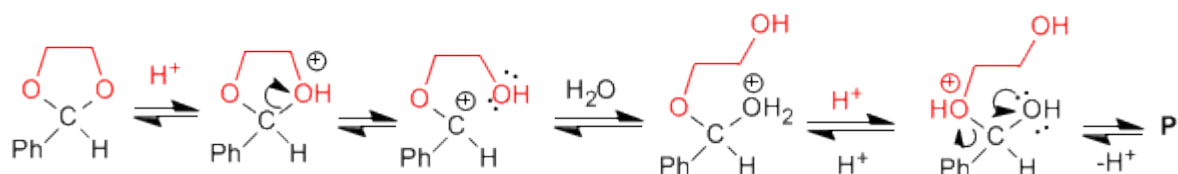
Mecanismo de formación del acetal:



La hidrólisis del acetal en medio ácido acuoso sigue es etapas inversas a la síntesis.



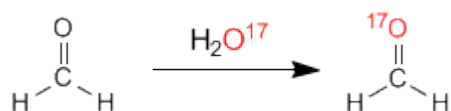
Mecanismo de hidrólisis del acetal cíclico.



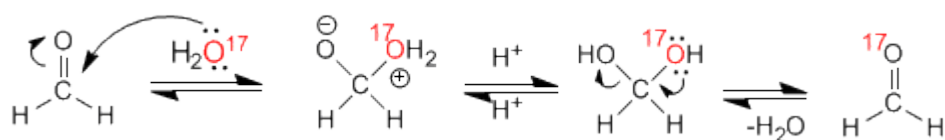
Aldehídos y Cetonas: Problema 3

Cuando se disuelve formaldehído en agua marcada con ^{17}O , se observa que después de unas horas tanto el hidrato del formaldehído como el formaldehído han incorporado el isótopo ^{17}O . Sugiera una explicación razonable de este hecho.

SOLUCION



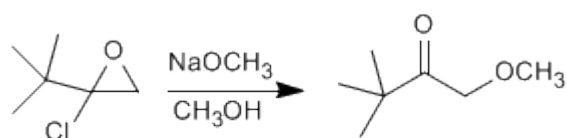
Mecanismo:



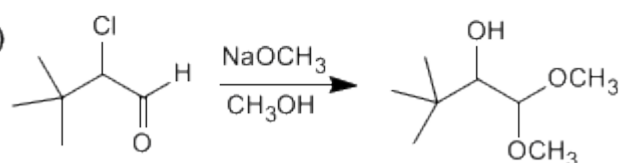
Aldehídos y Cetonas: Problema 4

Sugiera un mecanismo razonable para una de las siguientes reacciones:

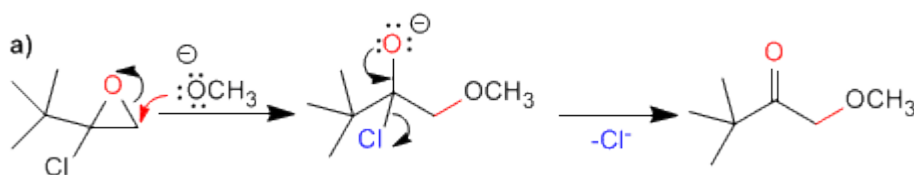
a)



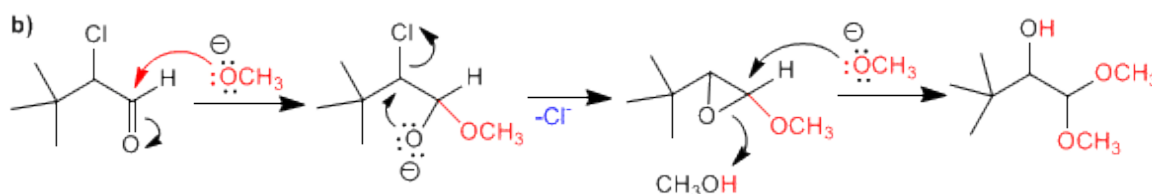
b)



SOLUCION



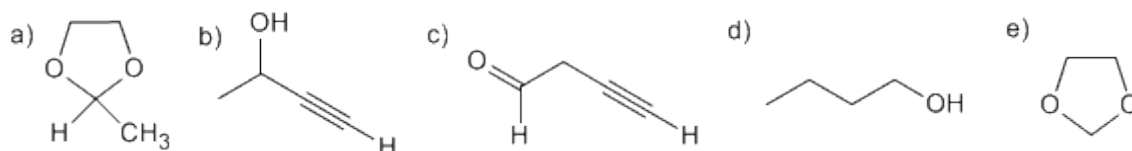
La primera etapa consiste en la apertura del oxaciclopropano sobre el carbono menos sustituido. En la segunda etapa, la cesión del par del oxígeno elimina el cloro, formándose un carbonilo.



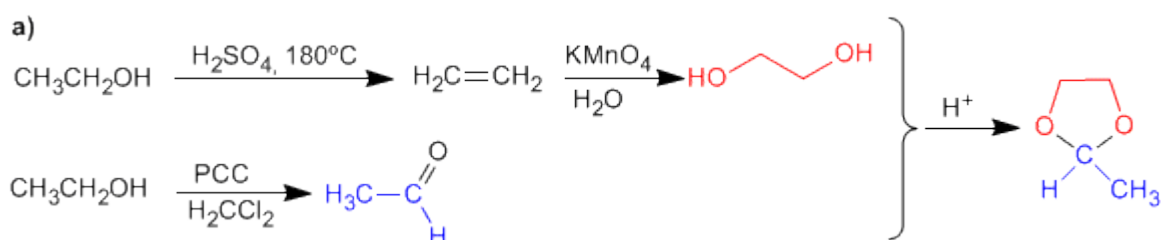
En el primer paso hay dos posibles posiciones de ataque; el carbono carbonilo y el carbono del cloro. Como el producto final no tiene metóxido en el carbono del cloro, atacamos al carbonilo. En la segunda etapa se produce una sustitución nucleófila intramolecular. Para terminar el metóxido abre el epóxido.

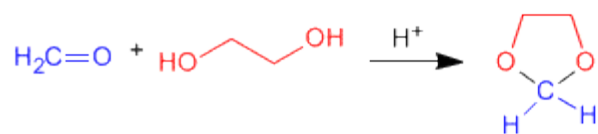
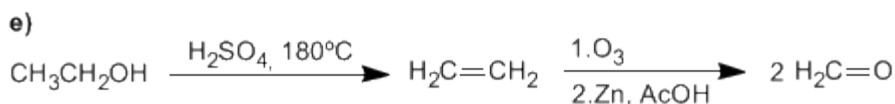
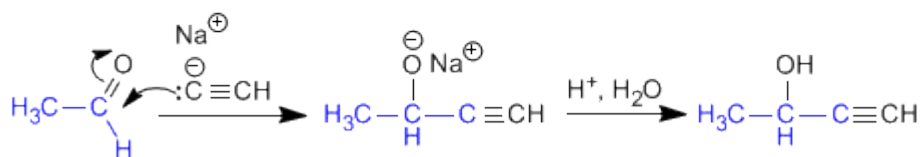
Aldehídos y Cetonas: Problema 5

Usando etanol como fuente de todos los átomos de carbono y los reactivos que necesite, describa una síntesis eficiente de cada una de las sustancias siguientes:

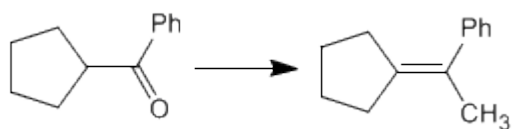


SOLUCIÓN





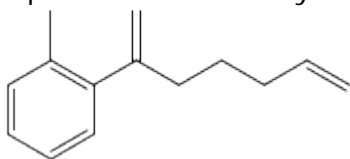
Utilizando los reactivos necesarios, indicar las etapas que permiten realizar la siguiente transformación:



[2] Isomerización en medio ácido, impulsada por la mayor estabilidad del alqueno interno.

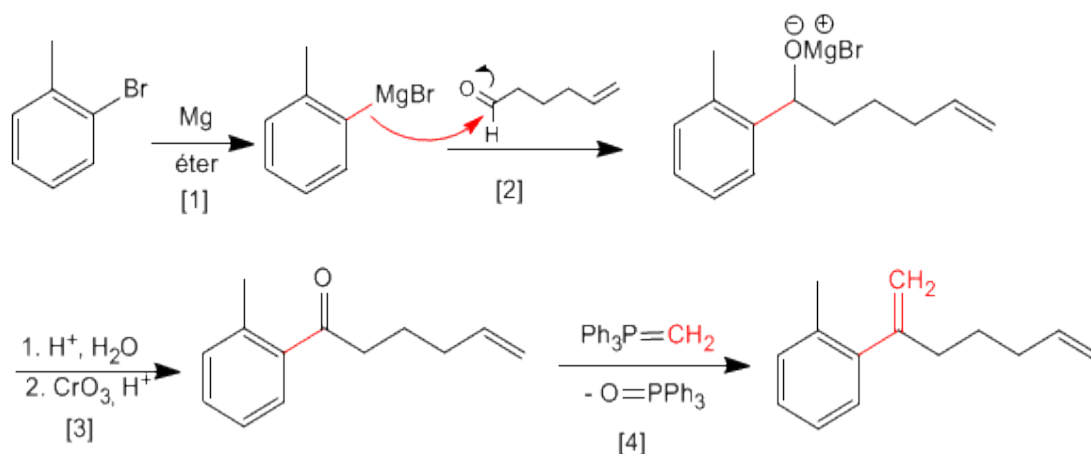
Aldehídos y Cetonas: Problema 7

A partir de 5-hexenal y o-bromotolueno obtener el siguiente producto.



Pueden ser necesarios reactivos orgánicos e inorgánicos adicionales.

SOLUCIÓN



[1] Formación del magnesiano

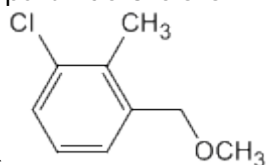
[2] Ataque nucleófilo del magnesiano al carbonilo.

[3] Hidrólisis y posterior oxidación del alcohol secundario.

[4] Reacción de Wittig entre la cetona y el trifenilmetilenfosforano.

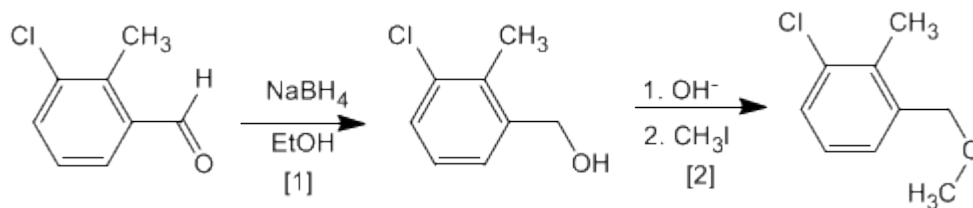
Aldehídos y Cetonas: Problema 8

Obtener a partir de 3-cloro-2-metilbenzaldehído y de los reactivos



necesarios
el compuesto siguiente:

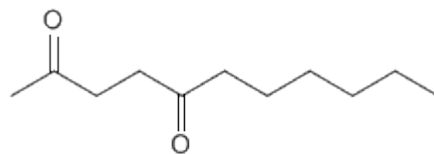
SOLUCIÓN



[1] Reducción del aldehído a alcohol

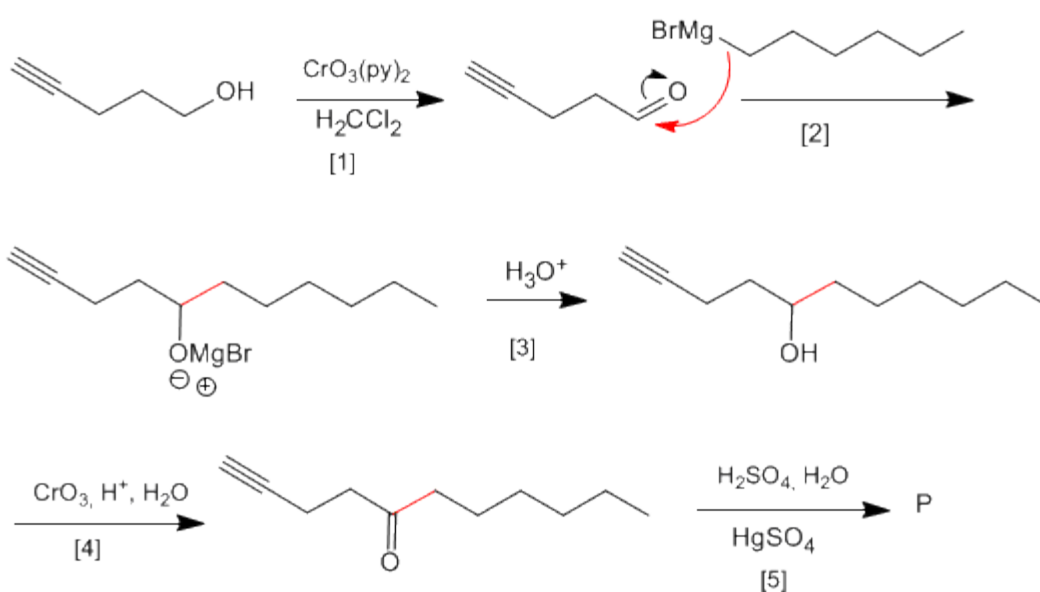
[2] Síntesis de Williamson de éteres.

Aldehídos y Cetonas: Problema 9



A partir de 4-pentin-1-ol obtener:

SOLUCIÓN

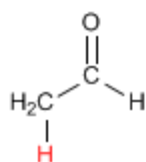


- [1] Oxidación del alcohol a aldehído
- [2] Formación del enlace carbono-carbono mediante organometálicos de magnesio
- [3] Protonación del alcohol
- [4] Oxidación del alcohol con Jones (Puedes utilizar también $\text{CrO}_3(\text{py})_2$)
- [5] Hidratación Markovnikov del alquino, para formar cetonas

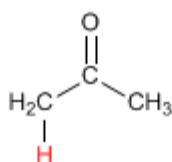
TEORÍA DE ENOLES Y ENOLATOS

Formación de Enolatos

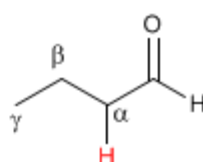
Los aldehídos y cetonas presentan hidrógenos ácidos en la posición vecina al grupo carbonilo, conocida como posición alfa. Estos hidrógenos presentan un pKa comprendido entre 18 y 21.



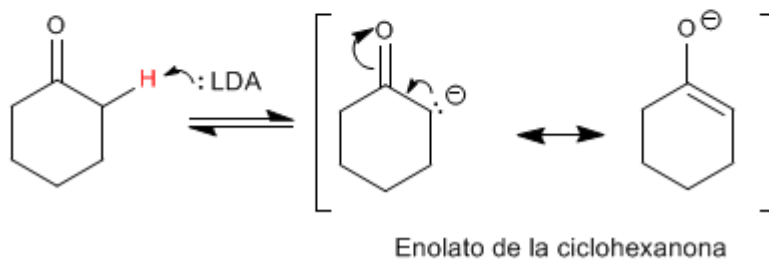
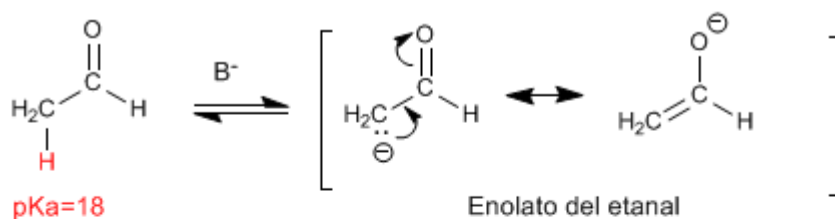
pKa=18



pKa=20-21



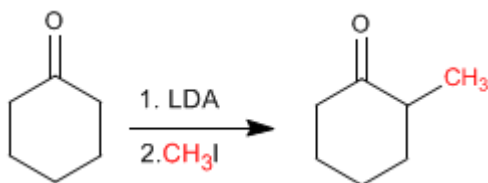
La acidez de los hidrógenos α es debida a la estabilización de la base conjugada (enolato) por resonancia.



Alquilación de Enolatos

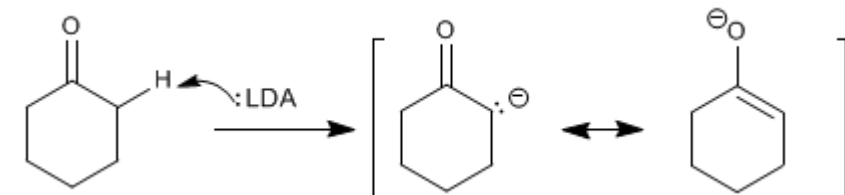
Los enolatos actúan como nucleófilos a través del carbono atacando a un gran número de electrófilos (haloalcanos, epóxidos, carbonilos, ésteres.....). En este punto nos fijaremos en la reacción entre enolatos y haloalcanos, que permite añadir cadenas carbonadas a la posición α de la cadena.

La Ciclohexanona se convierte en 2-Metilciclohexanona por tratamiento con LDA seguido de yoduro de metilo.

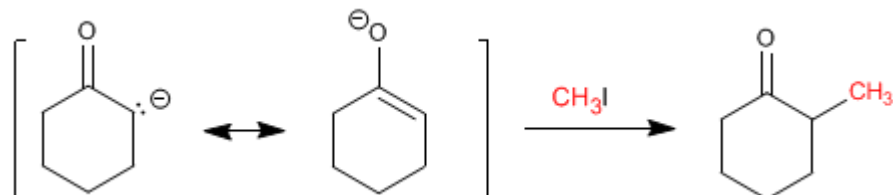


Etapas del mecanismo por el que se alquila la ciclohexanona:

Etapas del mecanismo

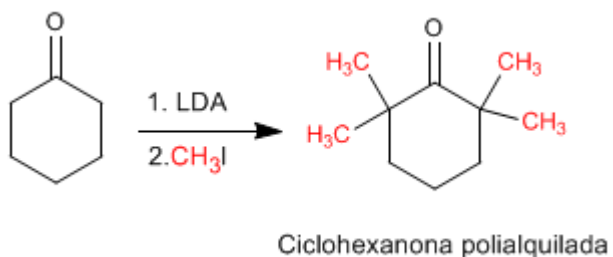


Etapas del mecanismo



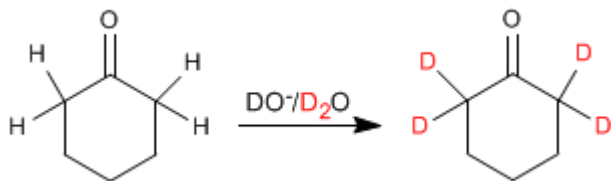
Las reacciones de alquilación tienen dos importantes problemas.

1. Competencia con la condensación aldólica. Los carbonilos en medio básico tienden a condensar para formar aldoles.
2. La reacción es difícil de controlar y tiende a polialquilar el carbonilo.



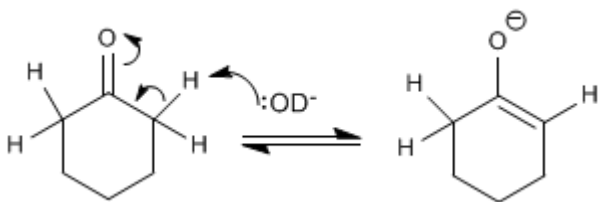
Intercambio hidrógeno - Deuterio

Los aldehídos y cetonas intercambian sus hidrógenos a por deuterios cuando se tratan con $\text{DO}^-/\text{D}_2\text{O}$ o con $\text{D}^+/\text{D}_2\text{O}$. En medios básicos la reacción transcurre a través de enolatos y en medios ácidos los intermediarios formados son enoles.

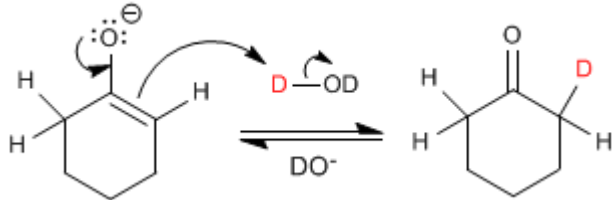


El mecanismo del intercambio hidrógeno-deuterio transcurre en los siguientes pasos:

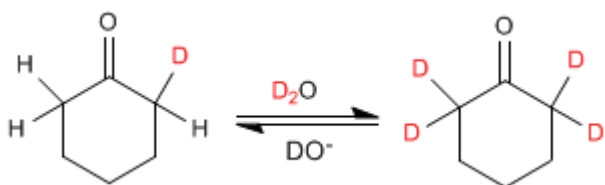
Etapas 1. Formación del enolato



Etapas 2. Transferencia del deuterio al enolato



Etapas 3. Sustitución del resto de hidrógenos



Halogenación de aldehídos y cetonas

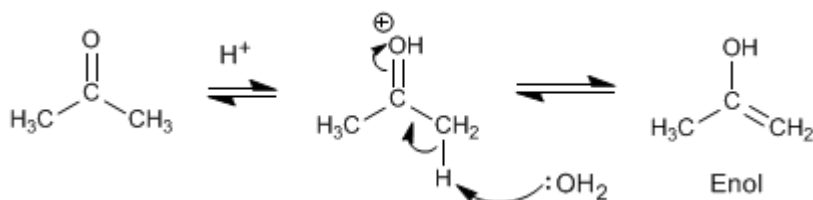
Los aldehídos y cetonas reaccionan con halógenos en medios ácidos o básicos produciéndose la sustitución de hidrógenos a por halógenos.

Halogenación de la propanona en medio ácido:

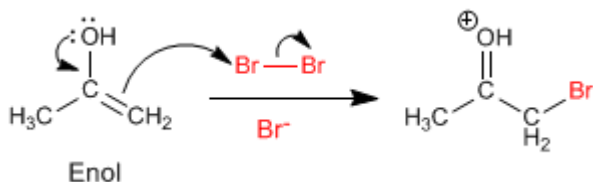


El mecanismo de halogenación en **medio ácido** tiene las siguientes etapas:

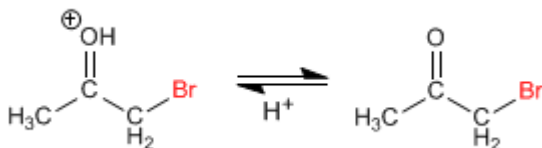
Etapas 1. Formación del enol



Etapas 2. Ataque nucleófilo del enol sobre el halógeno ayudado por la cesión del para del oxígeno.

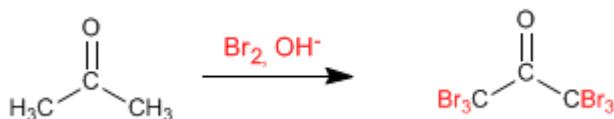


Etapas 3. Desprotonación



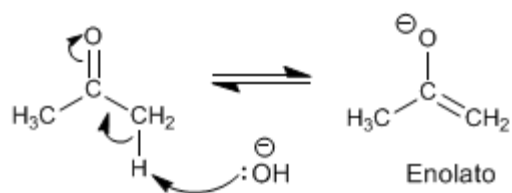
Trabajando con un equivalente de reactivo la halogenación para en una primera adición y no ocurren polihalogenaciones. El paso clave del mecanismo es la formación del enol y esta etapa requiere protonar el oxígeno del carbonilo. Una vez halogenada la posición α el oxígeno se vuelve menos básico, debido al efecto electronegativo del bromo, protonándose peor.

Halogenación de la propanona en **medio básico**:

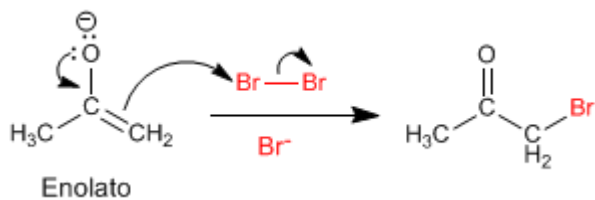


La halogenación en medio básico tiene el siguiente mecanismo:

Etapla 1. Formación del enolato



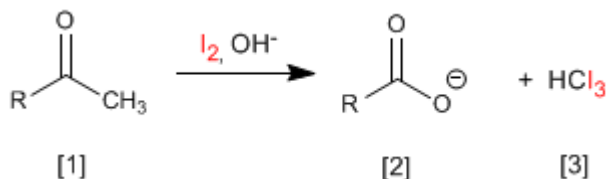
Etapla 2. Ataque nucleófilo del enolato sobre el halógeno ayudado por la cesión del para del oxígeno.



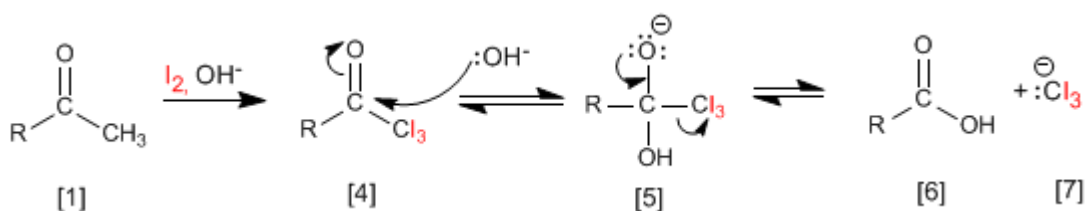
Este mecanismo se repite otras 5 veces sustituyendo todos los hidrógenos a por halógenos. En este caso la reacción no para puesto que el producto halogenado es más reactivo que la propanona de partida. La base arranca mejor los hidrógenos en el producto halogenado (son más ácidos), haciendo imposible parar la reacción.

Reacción del Haloformo (Yodoformo)

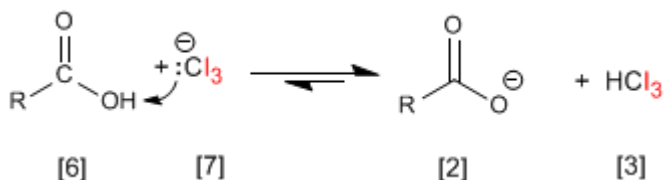
Las cetonas metílicas **[1]** reaccionan con halógenos en medios básicos generando carboxilatos **[2]** y haloformo **[3]**.



El mecanismo consiste en halogenar completamente el metilo, sustituyendo en una etapa posterior el grupo $-\text{CX}_3$ formado por $-\text{OH}$.



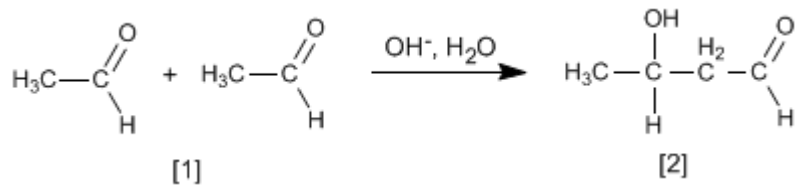
El grupo Cl_3^\ominus es muy básico y desprotona el ácido carboxílico formándose yodoformo y el carboxilato.



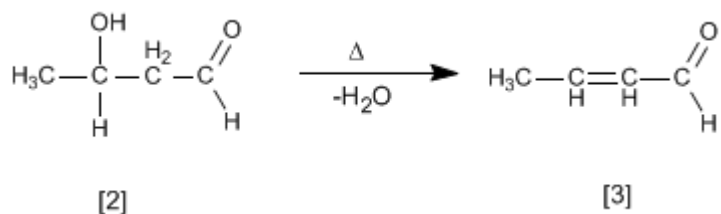
Esta reacción (con yodo) puede emplearse como ensayo analítico para identificar cetonas metílicas aprovechando que el yodoformo precipita de color amarillo.

Condensación Aldólica

Aldehídos y cetonas [1] condensan en medios básicos formando aldoles [2]. Esta reacción se denomina condensación aldólica.

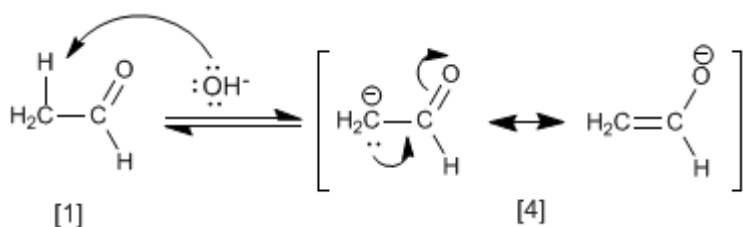


El aldol [2] formado deshidrata en el medio básico por calentamiento para formar un α,β -insaturado [3].



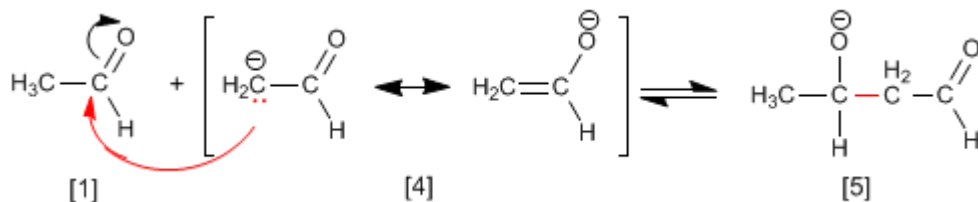
El mecanismo de la condensación aldólica transcurre con formación de un enolato, que ataca al carbonilo de otra molécula. En esta condensación se forma un enlace carbono-carbono entre el carbonilo de una molécula y el carbono α de la otra.

Etapa 1. Formación del enolato

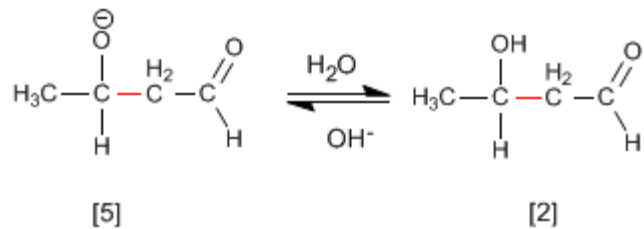


La base desprotona el carbono alfa del etanal [1] generando el enolato [4] estabilizado por resonancia.

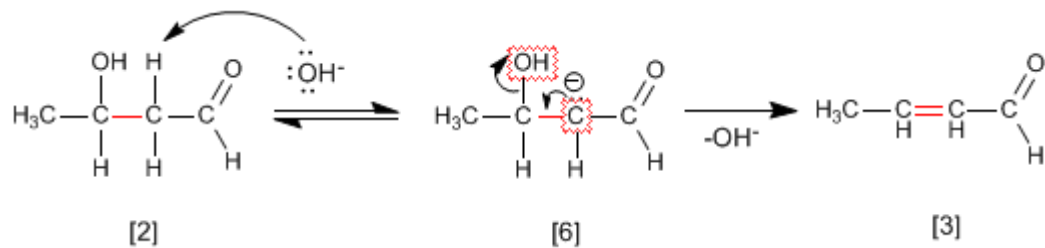
Etapa 2. Ataque nucleófilo del enolato sobre el carbonilo



Etapas 3. Protonación

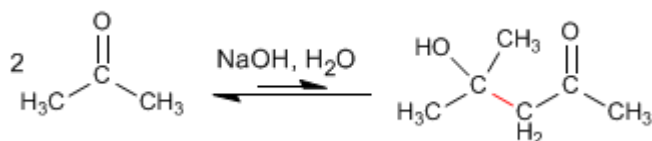


Etapas 4. Deshidratación del aldol

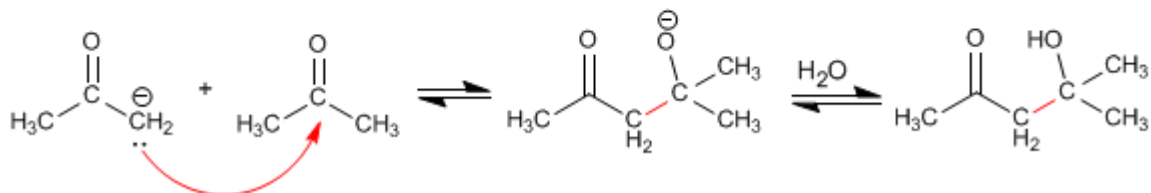
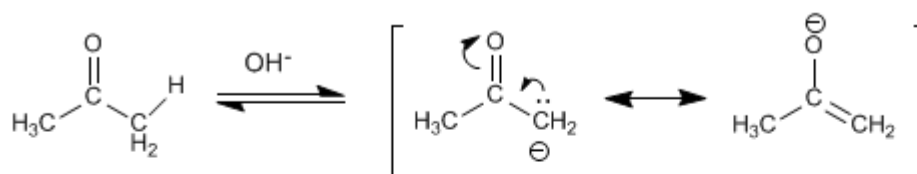


Condensación aldólica con cetonas

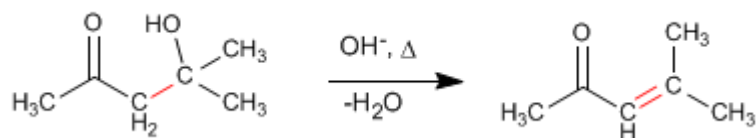
Las cetonas son menos reactivas que los aldehídos y dan un rendimiento muy bajo en la condensación aldólica. Así, dos moléculas de propanona condensan para formar el aldol correspondiente con un rendimiento del 2%. Se pueden conseguir porcentajes elevados del producto separándolo del medio de reacción según se va formando, o bien, calentando para deshidratarlo. De ambas formas los equilibrios de la aldólica se desplazan hacia el producto final.



Mecanismo de la reacción:



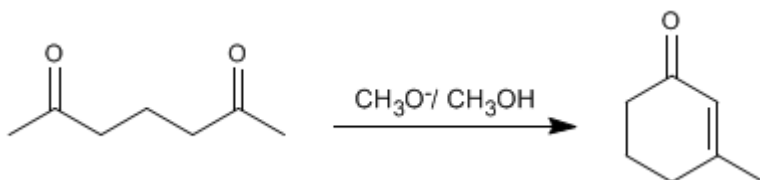
La deshidratación final permite el desplazamiento de los equilibrios. También se puede realizar una extracción del aldol del medio de reacción para favorecer la reacción.



Condensación aldólica intramolecular

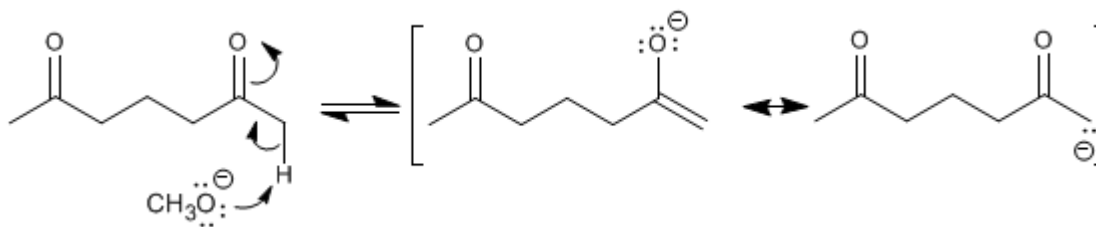
Los compuestos dicarbonílicos condensan mediante la aldólica intramolecular en medios básicos. En esta reacción se obtienen ciclos de cinco o seis miembros.

Así, la 2,6-heptanodiona condensa con metóxido en metanol para formar el 3-metilciclohex-2-enona.

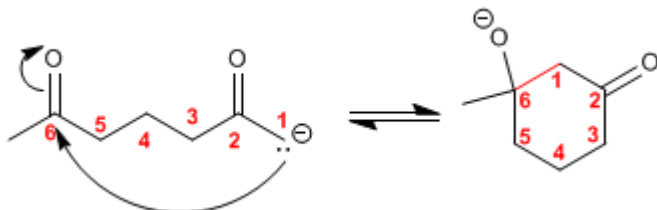


El mecanismo de la reacción transcurre a través de las siguientes etapas:

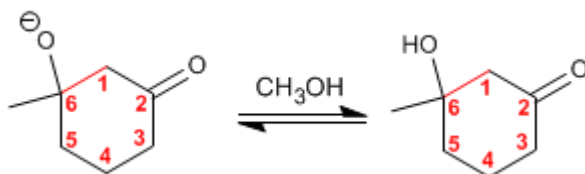
Etapas 1. Formación del enolato.



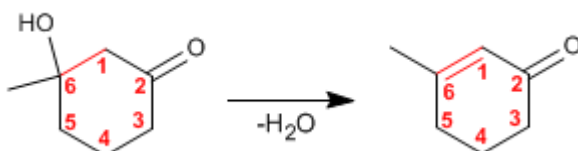
Etapas 2. Adición nucleófila intramolecular



Etapas 3. Protonación de la base del aldol



Etapas 4. Deshidratación del aldol

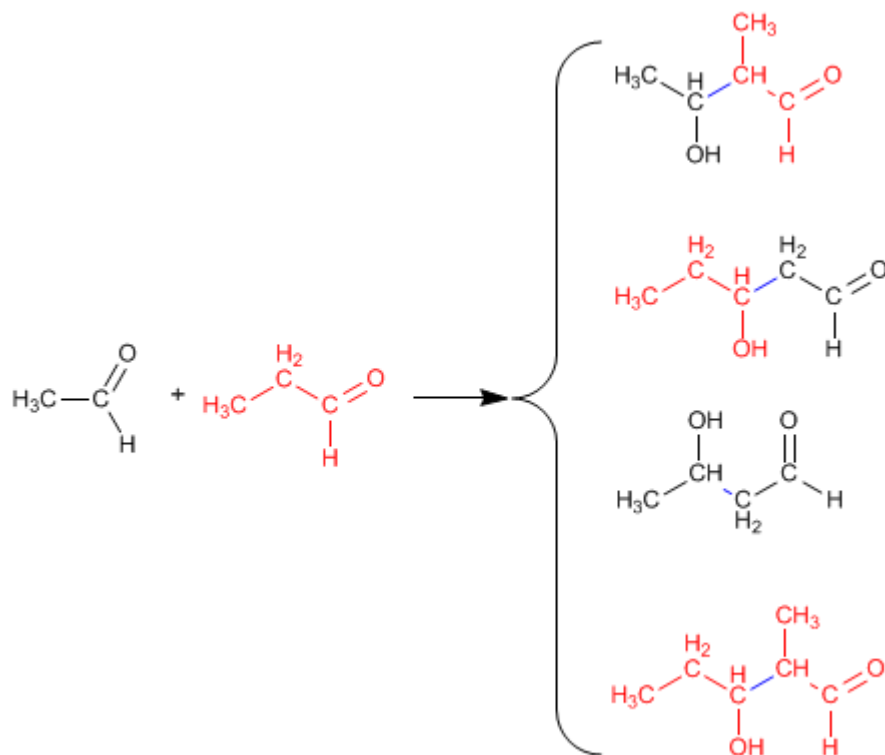


Condensación aldólica cruzada o mixta

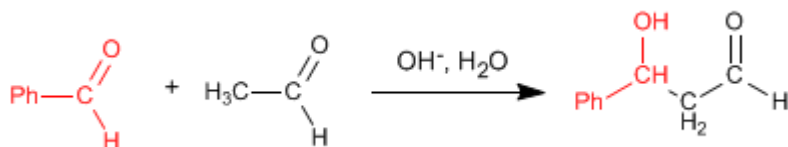
La reacción entre dos carbonilos diferentes se llama aldólica cruzada o mixta. Esta reacción sólo tiene utilidad sintética en dos casos:

1. Sólo uno de los carbonilos puede formar enolatos.
2. Uno de los carbonilos es mucho más reactivo que el otro.

En el resto de situaciones la aldólica mixta genera mezclas de cuatro productos. Veamos como ejemplo la condensación del etanal y propanal.

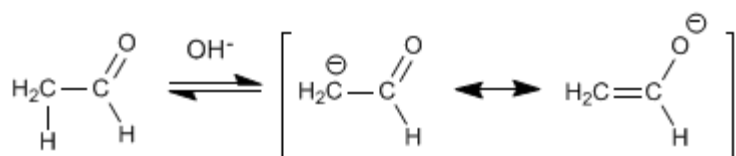


La condensación aldólica mixta del etanal con el benzaldehído genera un producto, cuando se trabaja en exceso de benzaldehído, debido a que el benzaldehído carece de hidrógenos en el carbono alfa y no puede formar enolatos.



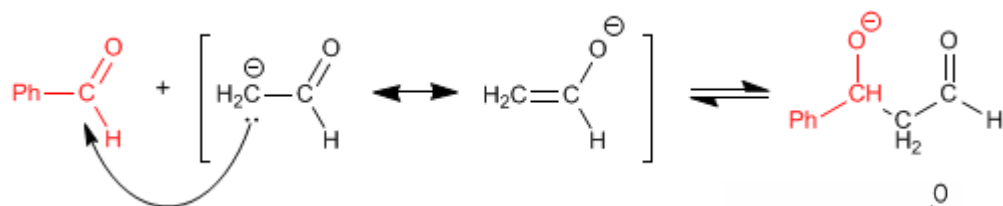
El mecanismo de esta reacción tiene lugar en las siguientes etapas:

Etapla 1. Enolización del etanal

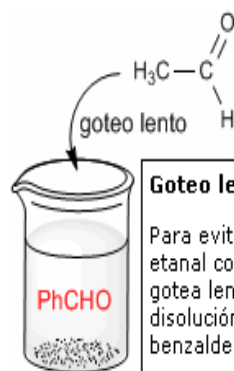


La formación de enolatos sólo puede tener lugar con el etanal, puesto que el benzaldehído carece de hidrógenos ácidos en el carbono alfa.

Etapla 2. Ataque nucleófilo del enolato al benzaldehído.



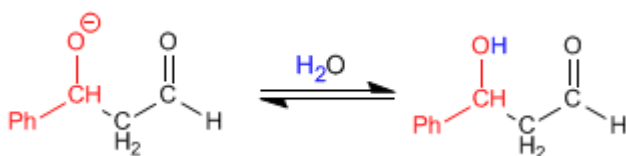
En esta etapa puede ocurrir el ataque del enolato de etanal sobre si mismo. Para evitarlo debe trabajarse en exceso de benzaldehído. Un procedimiento experimental muy usado para evitar la condensación del etanal consigo mismo es gotear lentamente el etanal sobre una disolución básica de benzaldehído



Goteo lento

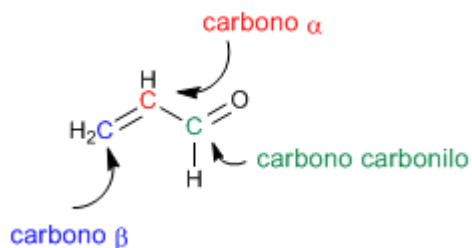
Para evitar la condensación del etanal consigo mismo, se gotea lentamente sobre una disolución básica de benzaldehído.

Etapla 3. Protonación



Síntesis de carbonilos alfa,beta-insaturados

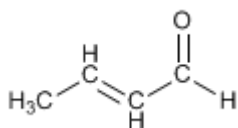
Los carbonilos α,β -insaturados son compuestos orgánicos que tienen un doble enlace entre las posiciones α,β de un aldehído o cetona.



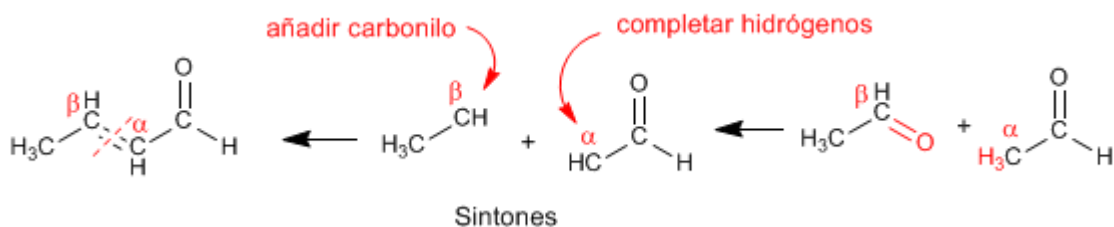
El propenal o acroleína es un carbonilo α,β -insaturado. Sus dos dobles enlaces conjugados le confieren una reactividad especial.

Existen 4 métodos importantes para la preparación de α,β -insaturados: condensación aldólica, halogenación del carbono α seguida de eliminación, oxidación de alcoholes alílicos y Wittig.

Método 1. Preparar mediante la condensación aldólica el siguiente compuesto.

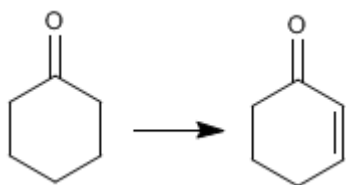


Empleamos la retrosíntesis para preparar el compuesto. Al ser de la familia de los α,β -insaturados se puede obtener mediante la condensación aldólica.

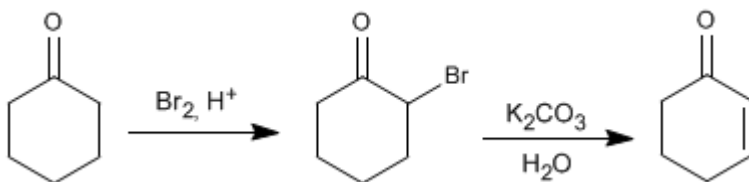


Para obtener los reactivos que forman el α,β -insaturado se rompe por el doble enlace, obteniéndose los sintones (equivalentes sintéticos). Los reactivos se obtienen añadiendo al carbono β un carbonilo y completando los hidrógenos que faltan en el carbono α .

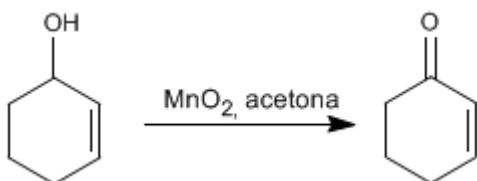
Ejemplo 2. Indicar como se puede realizar la siguiente transformación.



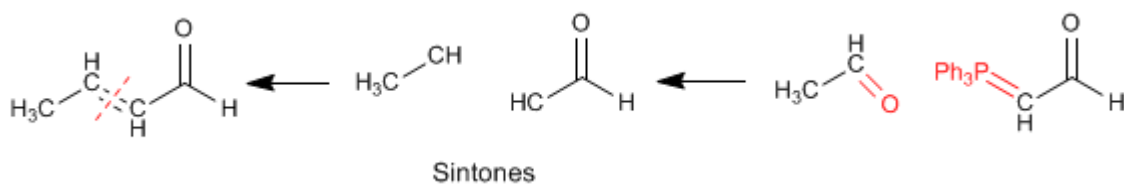
En una primera etapa se halogena la posición α del carbonilo. En la segunda etapa se realiza una eliminación que nos deja el producto final.



Método 3. La oxidación de alcoholes alílicos con dióxido de manganeso en acetona produce α,β -insaturados



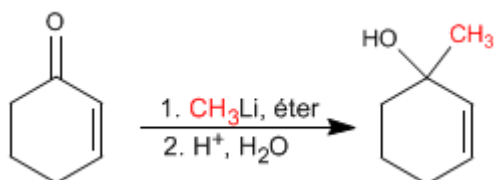
Método 4. Reacción de Wittig



Reactividad de carbonilos alfa,beta-insaturados

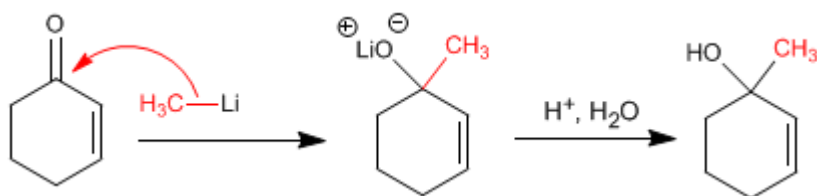
Los α,β -insaturados son compuestos que poseen dos posiciones electrófilas: el carbono carbonilo y el carbono β .

Adiciones 1,2. Los organometálicos de litio atacan al carbono carbonilo dando lugar a adiciones 1,2.



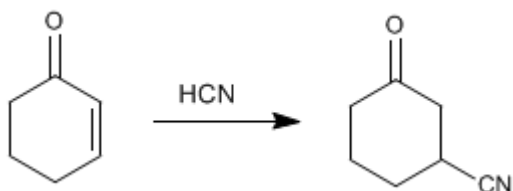
Los organometálicos de litio y magnesio atacan al carbono carbonilo de los α,β -insaturados

Mecanismo de la adición 1,2

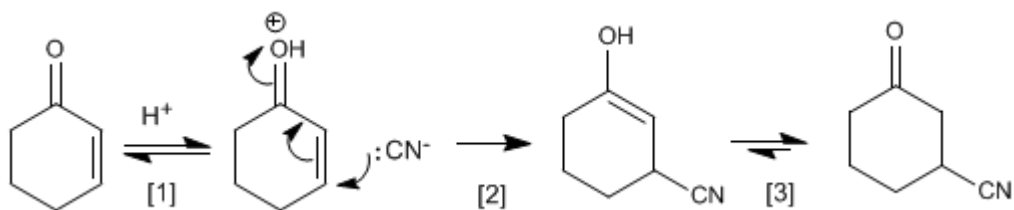


Adiciones 1,4. Los cupratos, cianuro y otros nucleófilos atacan al carbono β de los α,β -insaturados, dando adiciones 1,4.

El ácido cianhídrico da adiciones 1,4 con los α,β -insaturados. El ciano se une al carbono β .

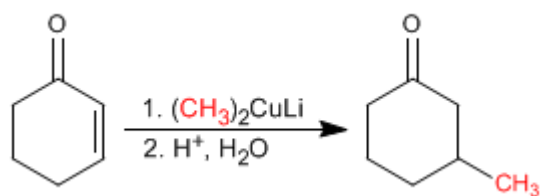


Mecanismo de adición del ácido cianhídrico a la Ciclohex-2-enona

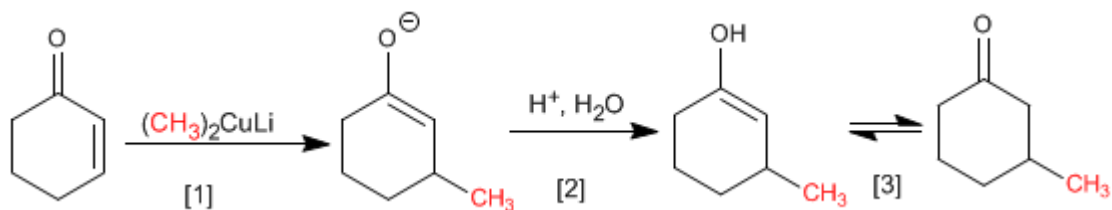


- [1] Protonación del carbonilo
- [2] Ataque nucleófilo del cianuro al carbono β .
- [3] Tautomería ceto-enol.

Los cupratos son organometálicos de cobre que se adicionan al carbono β de los α,β -insaturados.



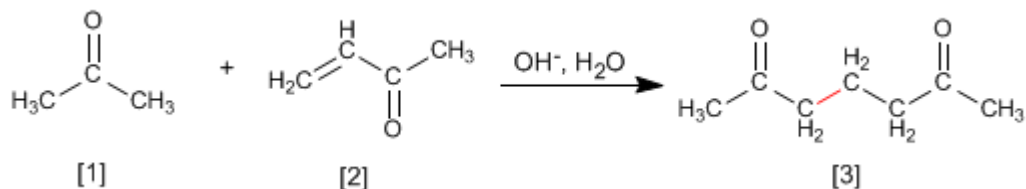
El mecanismo de la reacción comienza con el ataque nucleófilo del cuprato sobre el carbono β , formando un enolato, que se protona en la segunda etapa para dar un enol. El enol tautomeriza a cetona generando el producto final.



- [1] Adición nucleófila del cuprato.
- [2] Protonación del enolato
- [3] Tautomería ceto-enol

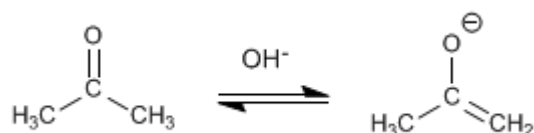
Adición de Michael y anelación de Robinson

Los enolatos de aldehídos o cetonas se adicionan a los α,β -insaturados para formar 1,5-dicarbonilos. Esta reacción se denomina adición de Michael.

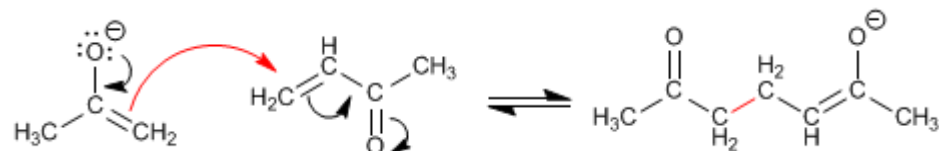


La propanona [1] reacciona con el α,β -insaturado [2] para formar el 1,5-dicarbonilo [3]
Mecanismo de la Adición de Michael:

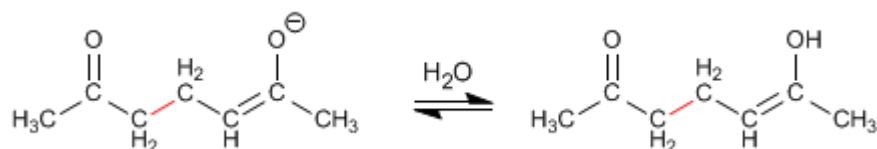
Etapa 1. Formación del enolato.



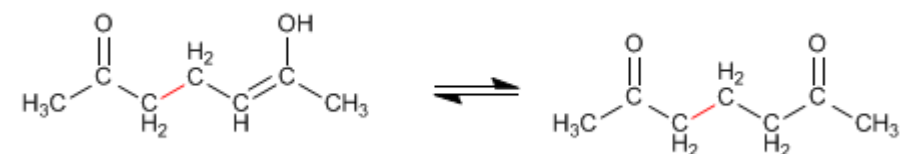
Etapa 2. Ataque nucleófilo del enolato al carbono β del α,β -insaturado.



Etapa 3. Equilibrio ácido-base



Etapa 4. Tautomería ceto-enol

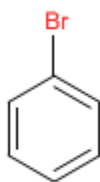


El producto de Michael puede condensar mediante una aldólica intramolecular, formando un α,β -insaturado. El conjunto de la adición de Michael y la aldólica final se conoce como reacción de Robinson

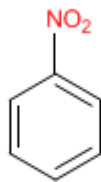
TEORÍA DEL BENCENO

Nomenclatura del Benceno

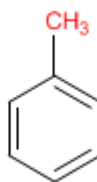
Los bencenos monosustituídos se nombran terminando el nombre del sustituyente en benceno.



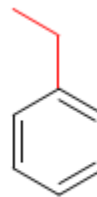
Bromobenceno



Nitrobenceno

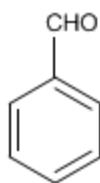


Metilbenceno

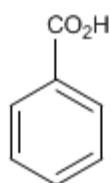


Etilbenceno

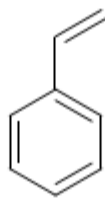
Algunos derivados monosustituídos del benceno tienen nombres comunes ampliamente aceptados.



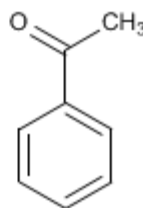
Benzaldehído



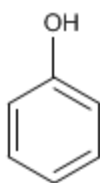
Ácido benzoico



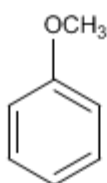
Estireno



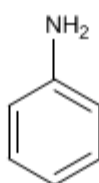
Acetofenona



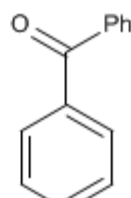
Fenol



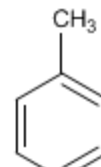
Anisol



Anilina

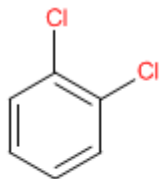


Benzofenona

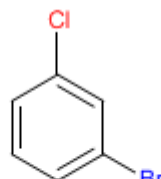


Tolueno

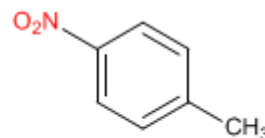
En bencenos disustituídos se emplean los prefijos *orto* (benceno 1,2-disustituído), *meta* (benceno 1,3-disustituído) y *para* (benceno 1,4-disustituído) para indicar la posición de los sustituyentes en el anillo.



o-Diclorobenceno
(1,2-Diclorobenceno)



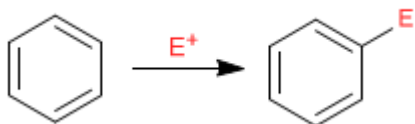
m-Bromoclorobenceno
(1-Bromo-3-clorobenceno)



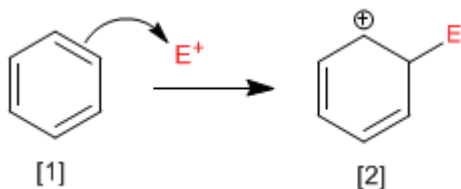
p-Nitrotolueno
(4-Nitrotolueno)

Sustitución Electrónica Aromática

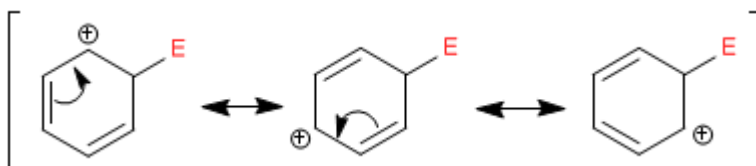
El benceno actúa como nucleófilo, atacando a un número importante y variado de electrófilos.



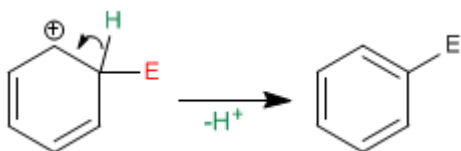
Etapas 1. En la primera etapa de la reacción el electrófilo acepta un par de electrones procedentes de la nube π del benceno, formándose un carbocatión estabilizado por resonancia.



El catión ciclohexadienilo [2] deslocaliza la carga positiva según las siguientes estructuras:

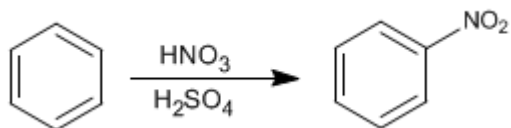


Etapas 2. En la segunda etapa el benceno recupera su aromaticidad por pérdida de un protón. Es una etapa rápida conocida como rearomatización del anillo.

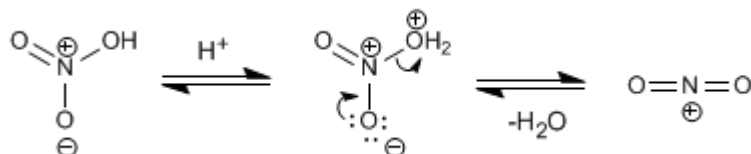


Nitración del Benceno

El benceno reacciona con la mezcla nítrico-sulfúrica adicionando grupos nitro.

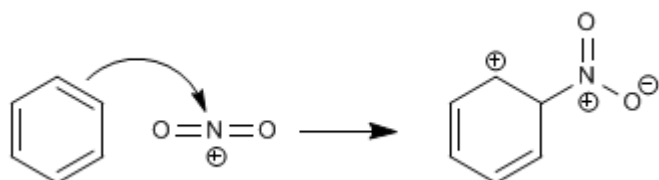


El electrófilo de esta reacción es el catión nitronio, NO_2^+ . Las concentraciones de este catión en el ácido nítrico son muy bajas para nitrar el benceno, por ello es necesario añadir ácido sulfúrico.

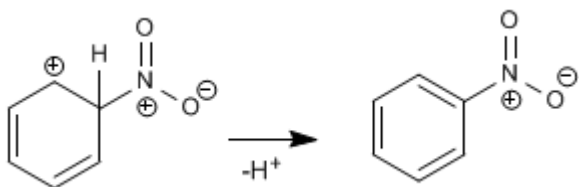


Mecanismo para la nitración del benceno:

Etapla 1. Ataque del benceno al catión nitronio

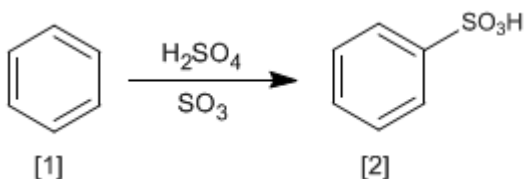


Etapla 2. Recuperación de la aromaticidad por pérdida de un protón



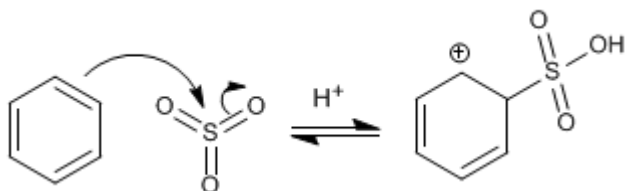
Sulfonación del Benceno

La reacción del benceno [1] con una disolución de trióxido de azufre en ácido sulfúrico produce ácidos bencenosulfónicos [2].

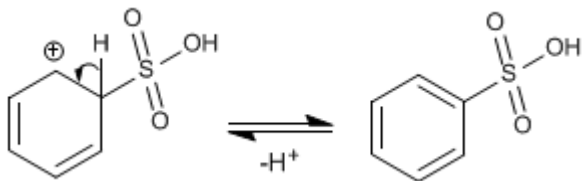


El mecanismo de la sulfonación tiene lugar con las siguientes etapas:

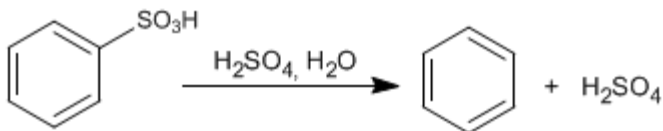
Etapas 1. Ataque del benceno al trióxido de azufre



Etapas 2. Recuperación de la aromaticidad por pérdida de un protón.

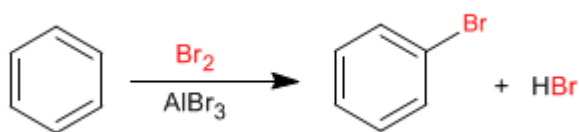


El mecanismo de la sulfonación es reversible, lo cual permite eliminar el grupo $-\text{SO}_3\text{H}$ por tratamiento con sulfúrico acuoso. Esta propiedad es utilizada para proteger posiciones del benceno, ocupándolas con el grupo $-\text{SO}_3\text{H}$.



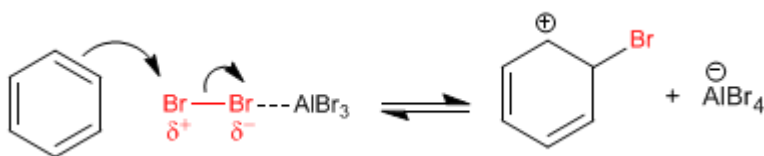
Halogenación del Benceno

El benceno reacciona con halógenos en presencia de ácidos de Lewis para formar derivados halogenados.

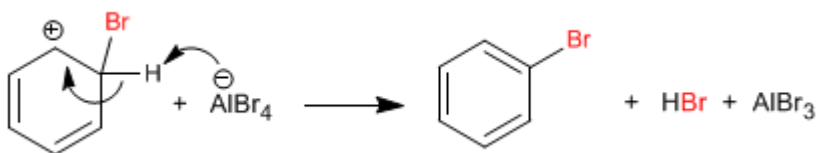


El mecanismo de la halogenación tiene lugar con las siguientes etapas:

Etapas 1. La molécula de bromo se polariza al interactuar con el ácido de Lewis. El benceno ataca al bromo polarizado positivamente para formar el catión ciclohexadienilo.



Etapas 2. Recuperación de la aromaticidad por pérdida de un protón.

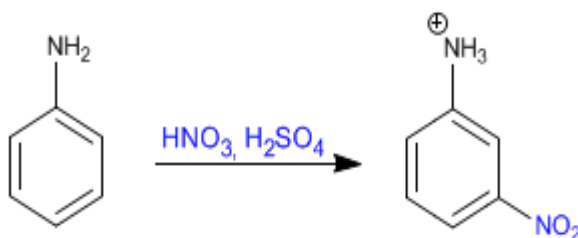


La cloración se puede llevar a cabo de forma similar a la bromación. La reacción con flúor y yodo se realiza muy poco frecuentemente. En el caso del flúor la reacción es difícil de controlar por su elevada reactividad. Por el contrario, el yodo reacciona lentamente y tiene un equilibrio desfavorable.

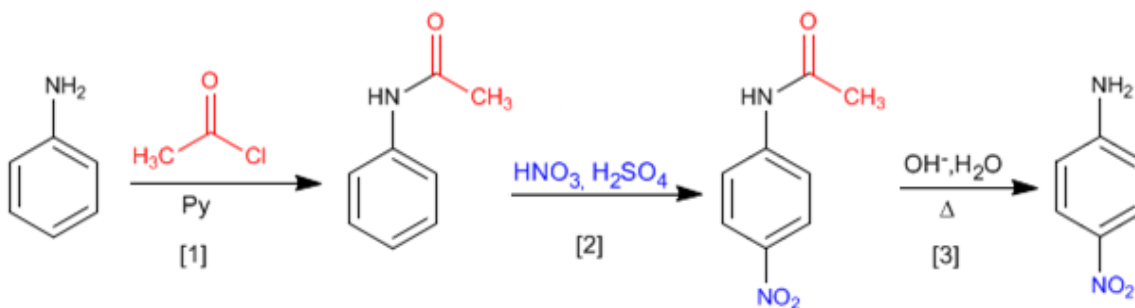
Benceno - Protección y desprotección del grupo amino

El grupo amino es un activante fuerte, que orienta a orto/para. Sin embargo, en medios ácidos se protona transformándose en un desactivante fuerte (sal de amonio) que orienta a posición meta. Se puede evitar la protonación del amino protegiéndolo con cloruro de etanoilo en piridina.

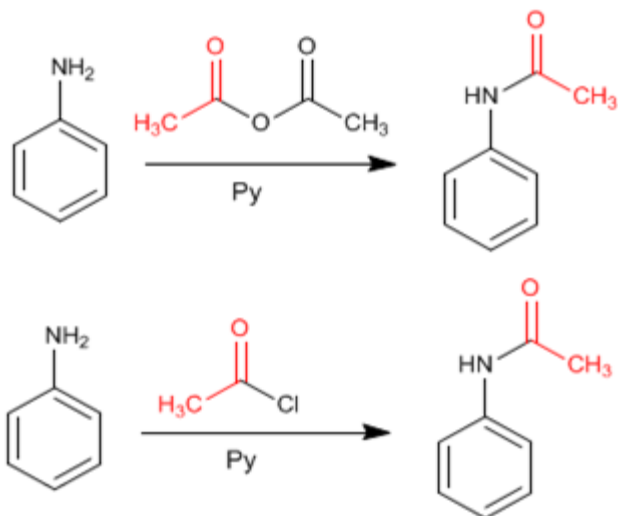
Nitración de la anilina sin protección del amino



Nitración de la anilina con protección del grupo amino, empleando cloruro de etanoilo

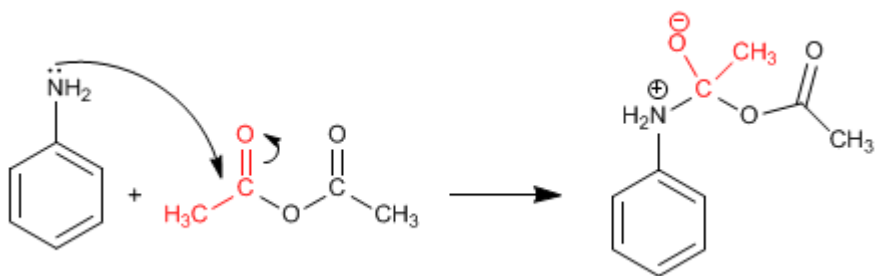


La protección del amino puede realizarse con anhídrido etanoico en piridina, o con cloruro de etanoilo en piridina

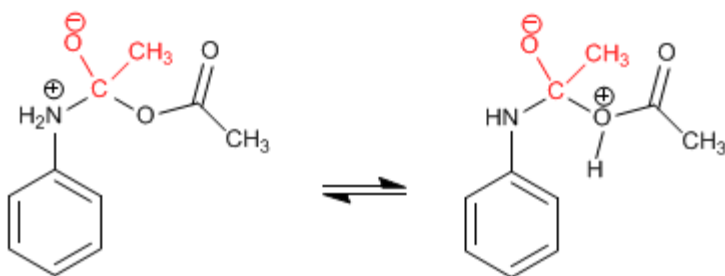


El producto final es una amida, mucho menos básica que la amina de partida y con menos tendencia a protonarse. El mecanismo de la reacción es el siguiente:

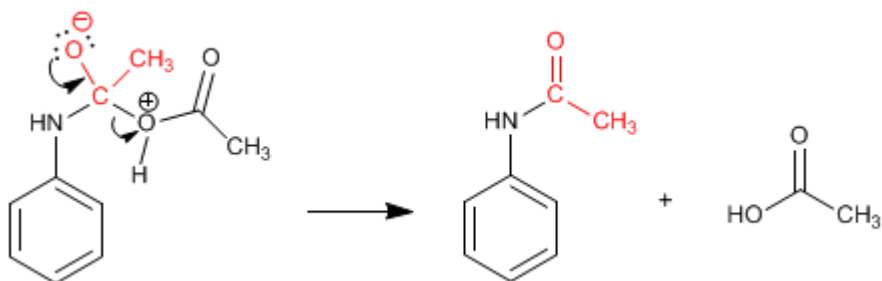
Etapla 1. Adición



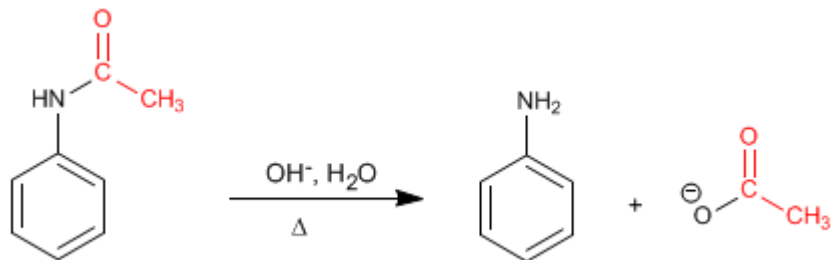
Etapla 2. Equilibrio ácido-base



Etapla 3. Eliminación

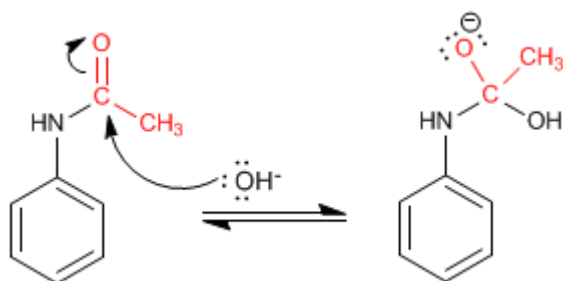


La amida formada se desprotege por hidrólisis ácida o básica, dejando libre la anilina.

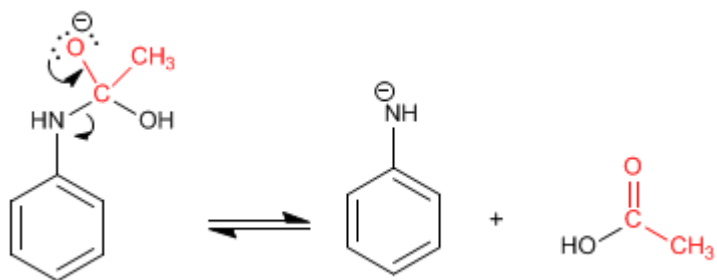


Mecanismo de desprotección en medio básico.

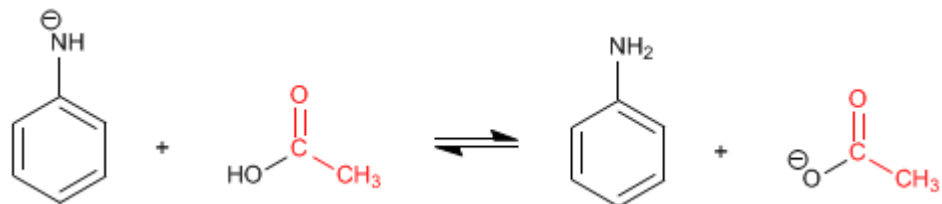
Etapas 1. Adición del grupo hidroxilo a la amida



Etapas 2. Eliminación

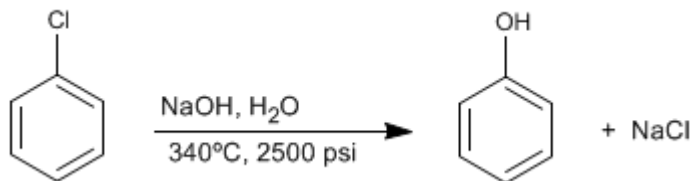


Etapas 3. Equilibrio ácido-base



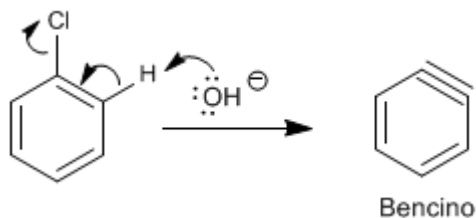
Sustitución nucleófila aromática: Bencino

Los bencenos halogenados reaccionan con sosa diluida en condiciones de alta presión y temperatura, para formar fenoles. Esta reacción no requiere grupos desactivantes en posición orto/para y sigue un mecanismo diferente al de la sustitución nucleófila aromática por adición-eliminación.

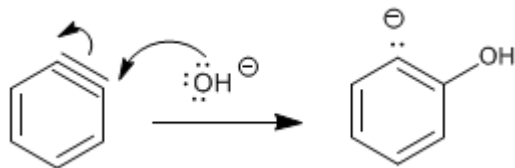


Esta reacción fue descubierta en 1928 por los químicos de la compañía Dow Chemical. El mecanismo consiste en la eliminación de HCl con formación de un intermedio inestable llamado bencino, el cual es atacado por los iones hidróxido del medio, para formar fenol.

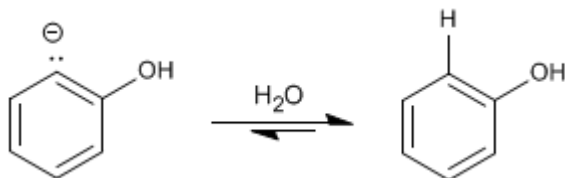
Etapas 1. Eliminación de HCl



Etapas 2. Adición del ion hidróxido al bencino



Etapas 3. Protonación



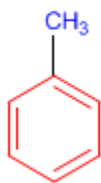
El mecanismo de esta reacción recibe el nombre de sustitución nucleófila aromática por eliminación-adición.

Cuando en el benceno existen sustituyentes produce mezclas, debido al ataque del nucleófilo sobre los dos carbonos del triple enlace.

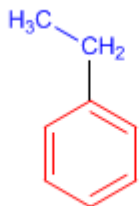
PROBLEMAS NOMENCLATURA - BENCENO

Nomenclatura de Benceno - Reglas IUPAC

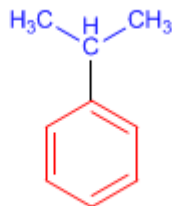
Regla 1. En bencenos monosustituídos, se nombra primero el radical y se termina en la palabra benceno.



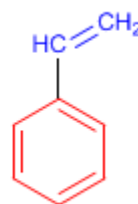
Metilbenceno



Etilbenceno

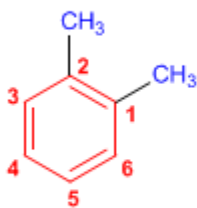


Isopropilbenceno



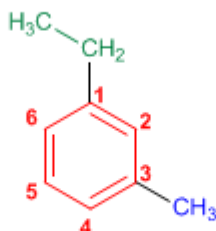
Vinilbenceno

Regla 2. En bencenos disustituídos se indica la posición de los radicales mediante los prefijos *orto-* (*o-*), *meta* (*m-*) y *para* (*p-*). También pueden emplearse los localizadores 1,2-, 1,3- y 1,4-.



o-Dimetilbenceno

(1,2-Dimetilbenceno)



m-Etilmetilbenceno

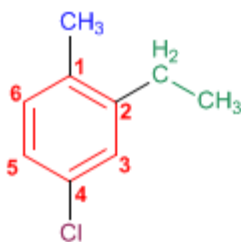
(1-Etil-3-metilbenceno)



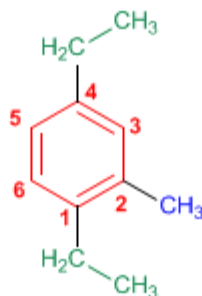
p-Isopropilmetilbenceno

(1-Isopropil-4-metilbenceno)

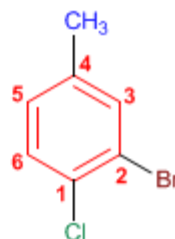
Regla 3. En bencenos con más de dos sustituyentes, se numera el anillo de modo que los sustituyentes tomen los menores localizadores. Si varias numeraciones dan los mismos localizadores se da preferencia al orden alfabético.



4-Cloro-2-etil-1-metilbenceno

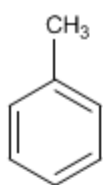


1,4-Dietil-2-metilbenceno

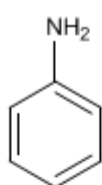


2-Bromo-1-cloro-4-metilbenceno

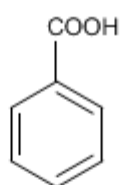
Regla 4. Existen numerosos derivados del benceno con nombres comunes que conviene saber:



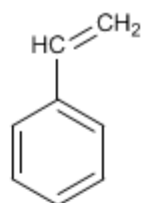
Tolueno



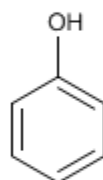
Anilina



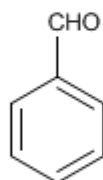
Ac. Benzoico



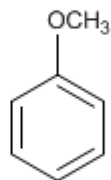
Estireno



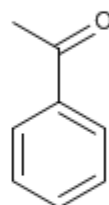
Fenol



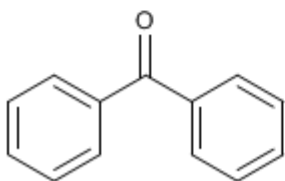
Benzaldehido



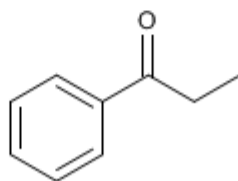
Anisol



Acetofenona



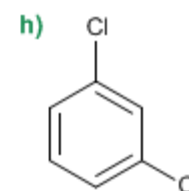
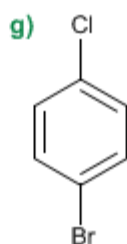
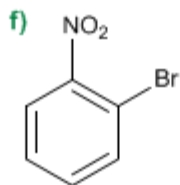
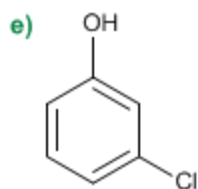
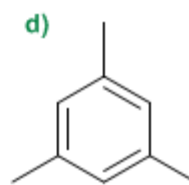
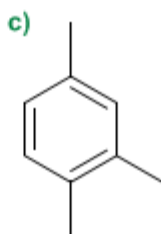
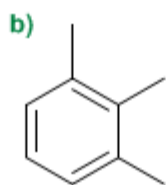
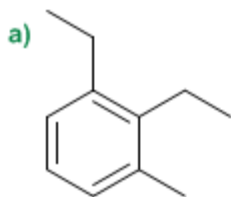
Benzofenona



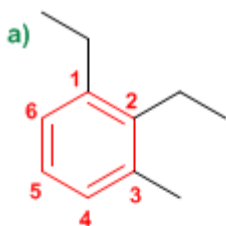
Propiofenona

Nomenclatura de Benceno - Problema 0.1

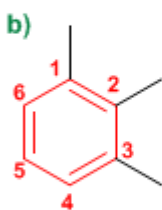
Nombra los siguientes derivados del benceno:



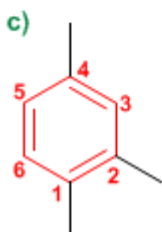
Solución



1. Cadena principal: benceno
2. Numeración: los sustituyentes deben tomar los menores localizadores, y además, se asignan los localizadores menores a los grupos que van antes en el orden alfabético (etilo antes que metilo)
3. Sustituyentes: etilos en 1,2 y metilo en 3.
4. Nombre: 1,2-Dietil-3-metilbenceno



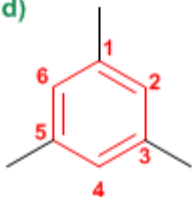
1. Cadena principal: benceno
2. Numeración: los sustituyentes deben tomar los menores localizadores.
3. Sustituyentes: metilos en posición 1,2,3.
4. Nombre: 1,2,3-Trimetilbenceno



1. Cadena principal: benceno
2. Numeración: los sustituyentes deben tomar los menores localizadores.
3. Sustituyentes: metilos en posición 1,2,4.
4. Nombre: 1,2,4-Trimetilbenceno

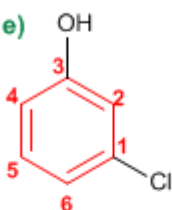
El anillo se numera para que los sustituyentes tomen los localizadores más bajos. En caso de empate se tiene en cuenta el orden alfabético

d)



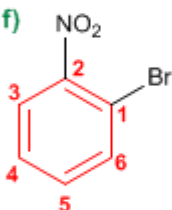
1. Cadena principal: benceno
2. Numeración: se parte de un metilo y se numera en cualquier dirección.
3. Sustituyentes: metilos en 1,3,5.
4. Nombre: 1,3,5-Trimetilbenceno

e)



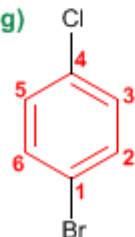
1. Cadena principal: benceno
2. Numeración: la numeración comienza en el cloro (va antes alfabéticamente) y prosigue por el camino más corto hacia el hidroxilo.
3. Sustituyentes: cloro en posición 1 e hidroxilo en posición 3 (posición meta)
4. Nombre: 1-Cloro-3-hidroxibenceno (*m*-Clorohidroxibenceno)

f)



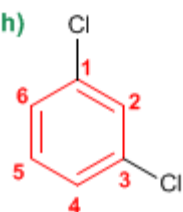
1. Cadena principal: benceno
2. Numeración: la numeración comienza en el bromo (preferencia alfabética)
3. Sustituyentes: bromo en posición 1 y nitro en posición 3 (posición orto)
4. Nombre: 1-Bromo-3-nitrobenzono (*o*-Bromonitrobenzono)

g)



1. Cadena principal: benceno
2. Numeración: comienza en el bromo (preferencia alfabética sobre el cloro)
3. Sustituyentes: bromo en 1 y cloro en 4 (posición para)
4. Nombre: 1-Bromo-4-clorobenceno (*p*-Bromoclorobenceno)

h)



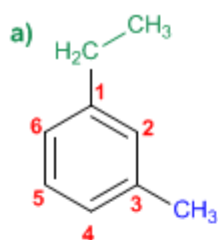
1. Cadena principal: benceno
2. Numeración: localizadores más bajos posibles a los cloros.
3. Sustituyentes: cloros en posición 1,3.
4. Nombre: 1,3-Diclorobenceno (*m*-Diclorobenceno)

Nomenclatura de Benceno - Problema 0.2

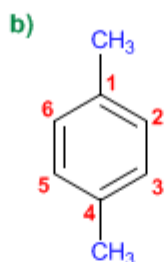
Formular los siguientes derivados del benceno:

- | | |
|---|---|
| a) 1-Etil-3-metilbenceno | k) 4,5-Difenil-1-octeno |
| b) <i>p</i> -Dimetilbenceno | l) 2-Fenil-4-metilhexeno |
| c) 1-Butil-3-etilbenceno | m) 1-(metiletil)-4-(2-metilpropil)benceno |
| d) <i>o</i> -Cloronitrobenceno | n) 6-Fenil-3-metilhexa-1,4-dieno |
| e) <i>m</i> -Bromoclorobenceno | o) <i>cis</i> -1-Fenil-1-buteno |
| f) <i>p</i> -Diisopropilbenceno | p) <i>trans</i> -2-Fenil-2-buteno |
| g) 1- <i>tert</i> -Butil-4-metilbenceno | q) 7-Etil-4,5-difenildec-5-en-1-ino |
| h) <i>o</i> -Alilvinilbenceno | r) <i>m</i> -Diciclohexilbenceno |
| i) <i>m</i> -Etilpropilbenceno | s) <i>p</i> -Ciclobutilciclobutilbenceno |
| j) 2-Etil-1,4-dimetilbenceno | t) 3-(1,1-Difeniletil)-3-metilhex-1-en-5-ino. |

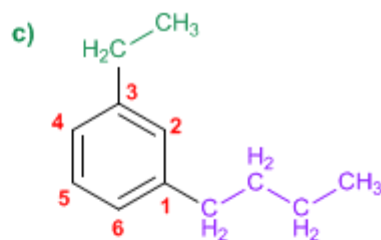
Solución



1-Etil-3-metilbenceno



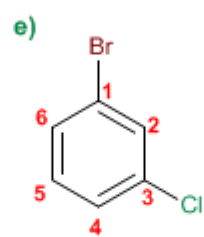
p-Dimetilbenceno



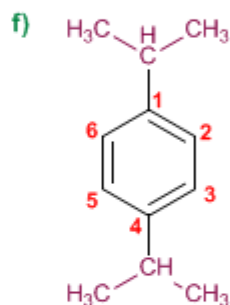
1-Butil-3-etilbenceno



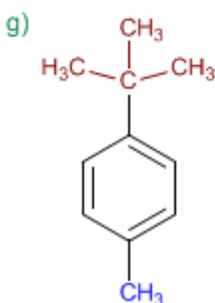
o-Cloronitrobenceno



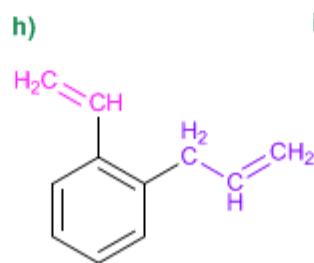
m-Bromoclorobenceno



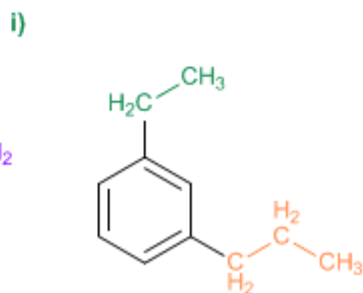
p-Diisopropilbenceno



1-*tert*-Butil-4-metilbenceno

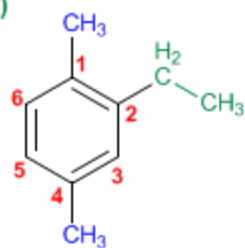


o-Alilvinilbenceno



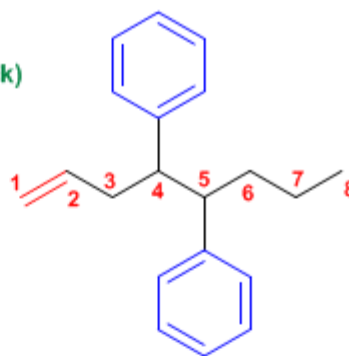
m-Etilpropilbenceno

j)



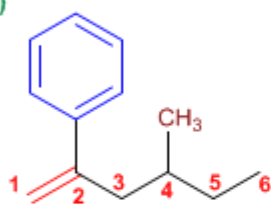
2-Etil-1,4-dimetilbenceno

k)



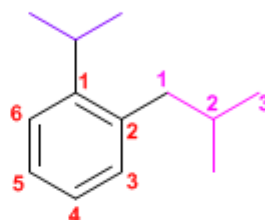
4,5-Difenil oct-1-eno

l)



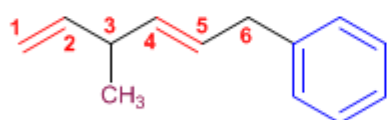
2-Fenil-4-metilhex-1-eno

m)



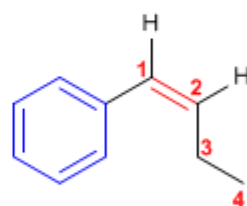
1-(metiletil)-2-(2-metilpropil)benceno

n)



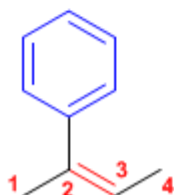
6-Fenil-3-metilhexa-1,4-dieno

o)



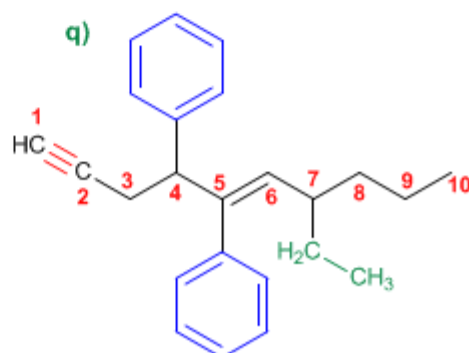
cis-1-Fenil-1-butenno

p)



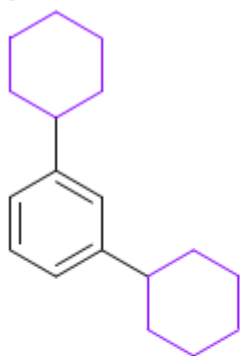
trans-2-Fenil-2-butenno

q)



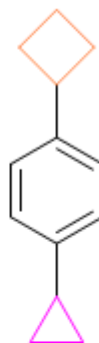
7-Etil-4,5-difenildec-5-en-1-ino

r)



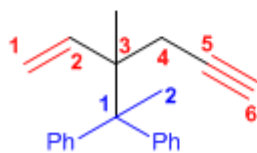
m-Diciclohexilbenceno

s)



p-Ciclobutilciclopropilbenceno

t)



3-(1,1-Difeniletil)-3-metilhex-1-en-5-ino.

Agradecimientos:

❖ <http://www.quimicaorganica.org>

❖ <http://www.taringa.net/perfil/jose07070012>